



Pro Gradu-tutkielma
Fysikaalisten tieteiden koulutusohjelma
Meteorologia

Syklohekseeni, otsoni & NO_x: hapetustuotteet ja niiden haihtuvuudet

Meri Johanna Rätty

18. toukokuuta 2018

Ohjaaja(t): Mikael Ehn, Otso Peräkylä ja Matti Rissanen
Tarkastaja(t): Mikael Ehn ja Matti Rissanen

HELSINGIN YLIOPISTO
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2a)
00014 Helsingin yliopisto

Tiedekunta — Fakultet — Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen		Koulutusohjelma — Utbildningsprogram — Degree programme Fysikaalisten tieteiden koulutusohjelma Meteorologia
Tekijä — Författare — Author Meri Johanna Rätty		
Työn nimi — Arbetets titel — Title Syklohekseeni, otsoni & NO _x : hapetustuotteet ja niiden haihtuvuudet		
Työn laji — Arbetets art — Level Pro Gradu	Aika — Datum — Month and year 18. toukokuuta 2018	Sivumäärä — Sidantal — Number of pages 54
Tiivistelmä — Referat — Abstract <p>Kasvillisuus emittoi biogeenisiä haihtuvia yhdisteitä. Niitä hapettaa ilmakehässä erityisesti O₃-, OH- ja NO₃-radikaalit. Osa hapetustuotteista on heikosti haihtuvia, jolloin ne voivat osallistua sekundäärisen orgaanisen aerosolin (SOA) muodostukseen. Koska aerosolihiukkaset toimivat mm. pilvipisaroiden tiivistymisytiminä, on näillä suuri vaikutus ilmastoon. Hapetustuotteisiin ja niiden haihtuvuuksiin vaikuttavat myös muut ilmakehän reaktiiviset yhdisteet, kuten esimerkiksi typen oksidit (NO_x).</p> <p>Syklisen biogeenisen yhdisteen otsonihapetus on yksi reaktioista, jossa muodostuu tehokkaasti reaktiivisia peroksisiradikaaleja (RO₂). Nämä voivat nopean autoksidaatioprosessin kautta saavuttaa korkeita happilukuja. Peroksisiradikaalit reagoivat myös muiden radikaalien tai toisten peroksisiradikaalien kanssa. Reaktioketjut päättyvät lopulta pysyvämpien tuotteiden muodostumiseen. Muodostuneista hyvin hapetuneista orgaanisista molekyyleistä (HOM) osa on monomeerejä ja osa kahdesta monomeeristä koostuvia suurempia dimeerejä. Kun ympäristössä on typen oksideja, myös organonitratteja muodostuu.</p> <p>Tässä työssä tarkastellaan syklohekseenin hapettumisesta syntyviä tuotteita. Syklohekseeni on yksinkertainen syklinen hiilivety (C₆H₁₀), jolla on endosyklinen kaksoissidos. Sellainen perusrakenne on yhteinen myös monille ilmakehässä esiintyville monimutkaisemmille biogeenisille yhdisteille kuten esimerkiksi α-pineenille. Tutkimus tehtiin teflonkammiossa ja hapettimena käytettiin otsonia, joka on tärkeä ilmakehässä vuorokauden ympäri vaikuttava hapetin. Kammiossa tehtiin myös NO_x- ja siemenaerosolikokeita, jotta voitaisiin tarkastella typen oksidien vaikutusta sekä tuotteiden haihtuvuuksia. Tätä tutkielmaa varten prosessoitiin CI-APi-TOF-massaspektrometrillä mitattua raakadataa. Analysoinnissa hyödynnettiin sen lisäksi myös muuta valmiiksi prosessoitua dataa. CI-APi-TOF-raakadata prosessoitiin TofTools-spektrianalyysityökalulla, joka pyörii Matlab-ohjelmassa. Myös muu analyysi tehtiin Matlab R2016:lla.</p> <p>Siemenkokeissa heikoimmin haihtuvat yhdisteet tiivistyivät tehokkaasti siemenaerosolin pinnalle. Haihtuvuutta heikentävien tekijöiden havaittiin olevan suuri massa, sekä suuri happiluku. Lukuun ottamatta organonitratteja, yhdisteiden haihtuvuus laski selkeästi suurin piirtein massavälillä 225-250 Th ja hapiluvusta 7. Organonitratit olivat sen sijaan haihtuvampia kuin muut lähimassaiset yhdisteet (haihtuvuuden lasku n. 250-300 Th). NO_x lisäsi keskimääräistä haihtuvuutta myös siten, että sen reaktioissa muodostui enemmän haihtuvampia monomeerejä, samalla kun heikosti haihtuvien dimeerien muodostuminen väheni. Tämä viittaa siihen, että NO_x voi heikentää SOA:n kasvua syklohekseenin kaltaisten yhdisteiden hapettumisesta.</p>		
Avainsanat — Nyckelord — Keywords Kammio, massaspektrometri, syklohekseeni, otsonolyysi, NO _x , peroksisiradikaalit, orgaaninen molekyyli, haihtuvuus		
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited		
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Additional information		

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Teoria	5
2.1	Sykloheksenin otsonolyysi	5
2.2	Peroksisiradikaalien kemia	6
2.2.1	Typen oksidien vaikutus ja organonitraattien muodostuminen	11
2.3	Haihtuvuus ja sen merkitys sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuksessa	13
3	Mittaukset ja menetelmät	16
3.1	Mittausjärjestelyt	17
3.1.1	Kammio	17
3.1.2	CI-APi-TOF -massaspektrometri	17
3.2	Datan käsittely	20
3.2.1	Esikäsittely ToFTools-ohjelmistolla	20
3.2.2	Sovitettujen yhdistepiikkien tarkastelu ja FitFactor-arvon määrittäminen	21
4	Tulokset ja pohdinta	23
4.1	Havaitut yhdisteet	23
4.2	Typpioksidin lisäyksen vaikutus havaittuihin tuotteisiin	25
4.3	Tuotteiden kato hiukkasfaasiin	37
4.4	Haihtuvuus	41
5	Johtopäätökset	47
6	Kirjallisuutta	49

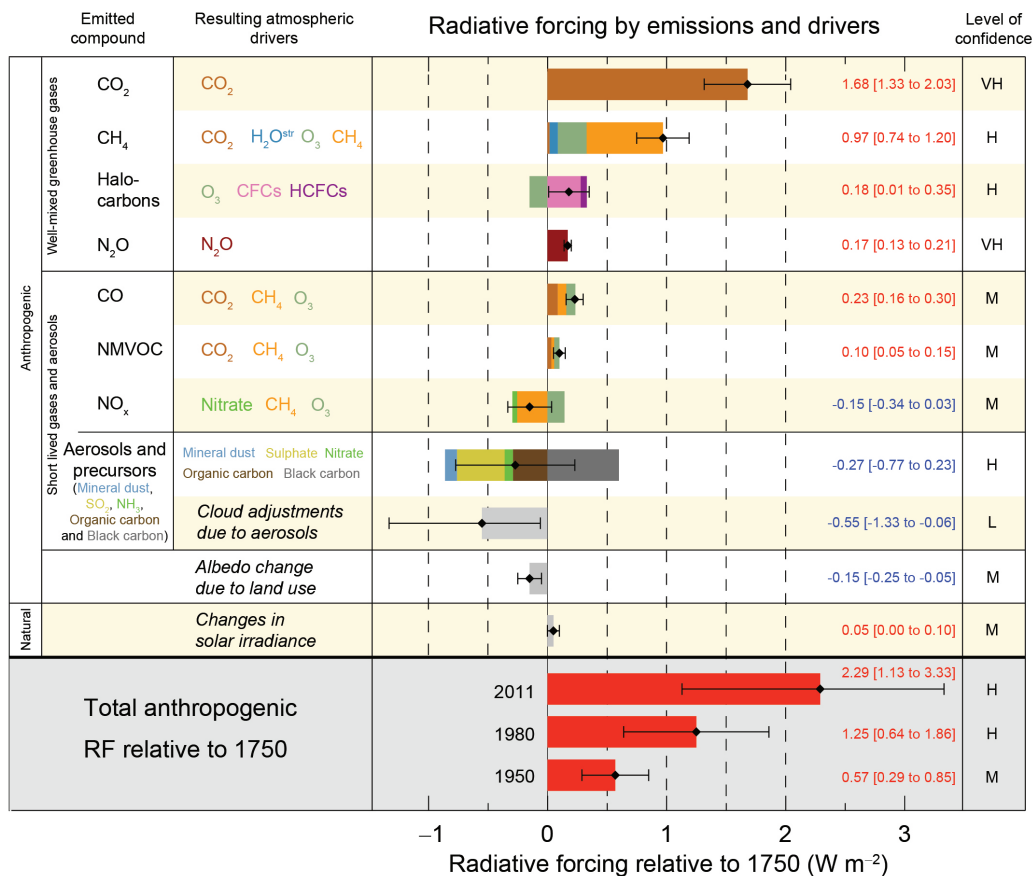
1 Johdanto

Ilmastonmuutoksella tulee olemaan vaikutuksensa lukuisiin osa-alueisiin elämään maapallolla (IPCC, 2014). Siksi sen ymmärtäminen ja ennustaminen mahdollisimman tarkasti olisi ensisijaisen tärkeää. Ilmastojärjestelmä on kuitenkin valtavan monimutkainen, ja toistaiseksi on vielä monia osa-alueita, joilla ymmärrys ei ole vielä kovin hyvä (IPCC, 2013). Ilmakehän tulevaisuuden globaalia säteilytasettakin on haastava arvioida tarkasti, sekä erityisesti ihmisten aiheuttamien päästöjen vaikutusta siihen. Epävarmuutta tähän aiheuttaa etenkin ilmakehän aerosoli (kuva 1), eli kaasussa leijuvat pienet nestemäiset tai kiinteät hiukkaset. Aerosolin muodostuminen, ominaisuudet ja vaikutukset ovat yksi ilmastonmuutoksen huonoiten tunnetuista osa-alueista. Siksi ne ovat olleet keskeisempiä aiheita viimevuosien ilmakehätutkimuksessa.

Ilmakehän aerosolihiukkaset ovat välttämättömiä pilvipisaroiden muodostumiselle. Vesipisaroiden muodostuminen ilman näitä hiukkasia joiden pinnoille vesimolekyylit voivat tiivistyä, vaatisi niin suurta supersaturatiota ettei sen saavuttaminen olisi ilmakehässä mahdollista. Jos aerosolipopulaatiossa tapahtuu muutoksia vaikuttaa se siten myös pilvipisaroiden määrään ja kokoon, mikä johtaa muutoksiin pilvien heijastavuudessa ja eliniässä. Nämä voivat muuttaa voimakkaasti maanpinnalle saapuvan säteilyn määrää. Tämän lisäksi aerosolit voivat heijastaa tai absorboida säteilyä myös sellaisenaan. (Seinfeld ja Pandis, 2006.)

Aerosolihiukkaset voidaan jakaa kahteen ryhmään. Primääriset hiukkaset ovat kulkeutuneet ilmakehään sellaisenaan ja ovat tyypillisesti kiinteitä. Tällaisia ovat esimerkiksi suolakiteet, pöly ja noki. Sekundääriset aerosolit ovat sen sijaan muodostuneet ilmakehän höyryjen nukleaatiosta ja tiivistymisestä, ja ovat tyypillisesti nestemäisiä. Sekundääristen aerosolien lähtöainehöyryt voivat olla peräisin niin luonnollisista kuin antropogeenisistäkin eli ihmistoiminnan aiheuttamista lähteistä. (Seinfeld ja Pandis, 2006.)

Ilmakehässä tapahtuvassa nukleaatiossa ovat usein tärkeässä roolissa mm. rikkihappo ja ammoniakki tai amiinit (Tröstl ym., 2016). Tämän lisäksi nukleaatiossa ja hiukkasten tiivistymiskasvussa on usein osallisena myös orgaanisia yhdisteitä ja tällainen aerosoli tunnetaan sekundäärisenä orgaanisena aerosolina (SOA). Hiukkasten muodostukseen ja niiden kasvuun voivat tyypillisesti osallistua hyvin hapettuneet orgaaniset molekyylit (HOM) jotka ovat heikosti haihtuvia (Tröstl ym., 2016). Niitä muodostuu esimerkiksi



Kuva 1: (IPCC, 2013, 1. SPM:) Vuoden 2011 säteilypakote suhteessa vuoden 1750 säteilypakotteeseen jaettuna eri päästöjen ja prosessien mukaisiin osiin. Mustat timantit viivoineen kuvaavat parasta arviota ja vastaavaa epävarmuusaluetta. Näiden numeeriset arvot sekä luottamustaso kokonaispakotteeseen on esitetty oikealla (VH – erittäin korkea, H – korkea, M – keskimääräinen, L – matala, VL – erittäin matala). Alaosassa on antropogeenisten säteilypakotteiden summa kolmena eri vuotena. Aerosolit ja niiden vuorovaikutus pilvien kanssa aiheuttavat suurimman epävarmuuden arvioituun kokonaissäteilypakotteeseen.

haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC, engl. *Volatile organic compound*) hapetuttua ja käytyä läpi muita kemiallisia reaktioita ilmakehässä. Valtaosa VOC-päästöistä on biogeenisiä eli eloperäisiä (Goldstein ja Galbally, 2007), ja pääasiassa elävän kasvillisuuden tai esimerkiksi planktonin emittoimaa. Lisäksi esimerkiksi tulivuorenpurkauksista pääsee ilmakehään haihtuvia yh-

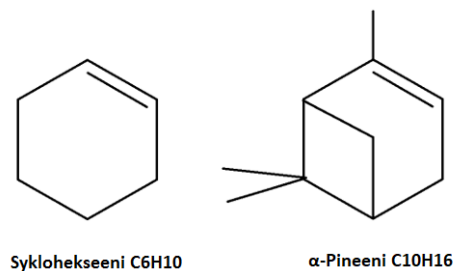
disteitä. Osa lähteistä on kuitenkin myös antropogeenisia, kuten esimerkiksi polttoaineiden palaminen ja kemikaalit kuten maalit ja puhdistusaineet (McDonald ym., 2018).

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden hapettuminen ilmakehässä on keskeinen prosessi joka käynnistää reaktioketjun kohti heikomman haihtuvuuden yhdisteitä. VOC-yhdisteitä hapettaa ilmakehässä pääasiassa otsoni (O_3), hydroksyyli-radikaali (OH) ja nitraattiradikaali (NO_3) (Seinfeld ja Pandis, 2006). Koska OH-radikaalien tuotanto vaatii yleensä auringonvaloa, toimii se hapettajana päiväsaikaan. NO_3 -radikaalit sen sijaan hajoavat fotokemiallisesti, joten niiden hapetus rajoittuu yöaikaan. Otsonihapetus toimii sen sijaan jatkuvasti, ja on tehokkuudeltaan päiväsaikaan vertailukelpoinen OH-hapetukselle, mutta jää yöaikaan tappiolle NO_3 -hapetukseen verrattuna (Seinfeld ja Pandis, 2006). Alkuhapetuksen jälkeen yhdisteet voivat hapettua edelleen ja käydä läpi muita reaktioita. Nämä voivat lopulta johtaa heikosti haihtuvien hapettuneiden orgaanisten multifunktionaalisten yhdisteiden muodostumiseen, jotka voivat ottaa osaa hiukkasmuodostukseen.

Typen oksidit (NO_x) ovat merkittävä ilmansaaste jonka antropogeeniset lähteet - kuten muodostuminen polttoaineiden palamisreaktion, maatalouden ja biomassan polton yhteydessä - ovat yli kolminkertaiset luonnollisiin lähteisiin verrattuna (IPCC, 2013). Ne ovat osa yleisempien ilmakehän hapettimien kemialla ja vaikuttavat siten OH:n, O_3 :n ja NO_3 :n mittasuhteisiin. Lisäksi NO_x -yhdisteet reagoivat VOC-yhdisteiden hapettumisesta muodostuneiden radikaalien kanssa, mikä voi johtaa keskimäärin haihtuvampiin lopputuotteisiin. Korkea NO_x -pitoisuus voi havaintojen mukaan näin vähentää merkittävästi SOA-muodostusta etenkin pienten hiilivetyjen hapettumisesta (Kroll ja Seinfeld, 2008).

Ilmakehän SOA-muodostukselle tärkeimpinä biogeenisina orgaanisina lähtöaineina pidetään monoterpeeneitä ($C_{10}H_{16}$) (Chung ja Seinfeld, 2002). Nämä ovat merkittävin pohjoisen havumetsävyöhykkeen emittoima biogeeninen yhdiste. α -Pineeni kattaa näistä monoterpeeneistä lähes 50% (Janson ym., 2001). Sen kaltaisten syklisten monoterpeenien otsonolyysissä on todettu muodostuvan tehokkaasti erittäin heikosti haihtuvia yhdisteitä (Jokinen ym., 2015). α -Pineeni on kuitenkin vielä melko monimutkainen molekyyli, joten toisinaan voi olla helpompaa tarkastella syklohekseenimolekyyliä sen sijaisena. Verrattuna α -pineeniin, syklohekseenin hapetustuote on symmetrinen, mikä yksinkertaistaa sen seuraavia reaktioita. Kuitenkin syklohekseenimolekyylin kaksoissidoksellinen hiilirengasrakenne, on yhteinen perusrakenne myös alfa-pineenille (ks. kuva 2) ja monille muille monoterpeeneille. Siksi

merkittävimmät reaktiokanavat ja tuotteiden ominaisuudet ovat kuitenkin hyvin samankaltaisia.



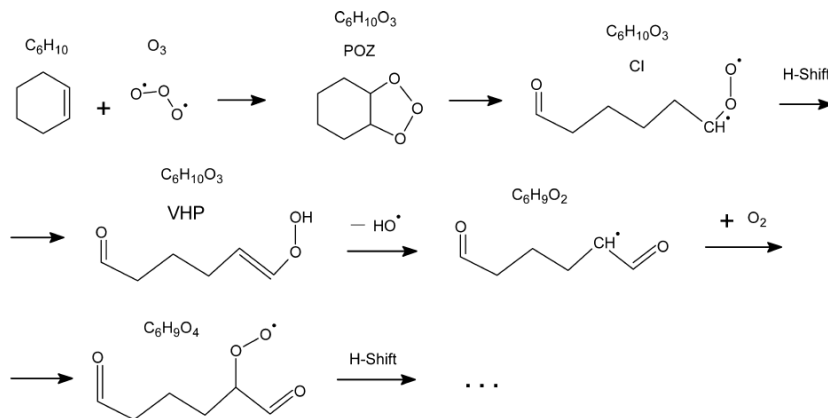
Kuva 2: Syklohekseeni- ja α -pineenimolekyylien rakenne.

Tässä Pro gradu -opinnäytteessä tarkastellaan syklohekseenin otsonolyysiä kammiossa sekä siitä muodostuvia yhdisteitä. Kokeiden avulla joissa typpimonoksidia lisättiin kammioon, tarkastellaan miten NO_x vaikuttaa muodostuviin tuotteisiin ja niiden ominaisuuksiin. Lisäksi muodostuneiden tuotteiden haihtuvuuksista saadaan tietoa siemenkokeilla, joissa kammioon syötettiin aerosolihiukkasia. Näiden avulla on tarkoitus ymmärtää millainen on matalan haihtuvuuden yhdiste, joka tiivistyy helposti hiukkaspinnoille ja kykenee siten kasvattamaan aerosolihiukkasten kokoa.

2 Teoria

2.1 Syklohekseenin otsonolyysi

Syklohekseeni on kuuden hiiliatomin muodostama rengas, jossa on yksi kaksoissidos ja 10 vetyatomia. Otsonolyysi on ilmakehässä tyypillinen poistomekanismi tämänkaltaisille kaksoissidoksia sisältäville molekyyleille (kuva 3). Reaktiossa otsonimolekyyli aluksi purkaa hiilirenkaan kaksoissidoksen ja kiinnittyy sen paikalle (Chuong ym., 2004). Tällainen virittynyt primäärinen otsonidi (POZ) ($C_6H_{10}O_3$) kuitenkin hajoaa nopeasti, jolloin rengasrakenne avautuu ja tuloksena on Criegee-radikaalina tunnettu virittynyt karbonyylioksidi. Yhdiste käy vielä läpi vetysierroksen mistä seuraa vinyylihydroperoksidin (VHP) muodostuminen (Donahue ym., 2011a). Seuraavaksi tuloksena on hiilikeskinen $C_6H_9O_2$ -radikaali, joka muodostuu kun VHP menettää hydroksyyli-radikaalin (OH). Huomion arvoista on, että myös tämä OH-radikaali voi hapettaa syklohekseenimolekyylejä, mikä voi monimutkaistaa myöhempää tulosten tulkintaa. $C_6H_9O_2$ -radikaali hapettuu tämän jälkeen vielä reagoidessaan happimolekyylin (O_2) kanssa.



Kuva 3: Syklohekseenin otsonolyysi (kuva: Rissanen ym., 2014). Aluksi otsonolyysissä muodostuu primäärinen otsonidi (POZ), joka hajoaa Criegee-radikaaliksi (CI) ja isomerisoituu vinyylihydroperoksidiksi (VHP). Tästä irtaantuu vielä HO-radikaali, ja hapettumisen jälkeen muodostuu lopulta $C_6H_9O_4$ -radikaali.

Näin syklohekseenin otsonolyysistä muodostuu peroksisiradikaali (RO_2) joka on muotoa $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$. Varsinaisena mielenkiinnon kohteena tässä työssä onkin tämän yhdisteen muodostumisen sijaan tätä seuraavat reaktiot. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$ -radikaali johtaa radikaalien reaktioketjuun, joka päättyy lopulta joko OH :n tai HO_2 :n irtoamiseen tai reaktioon muiden radikaalien kanssa (Rissanen ym., 2014). Näitä reaktioita käsitellään seuraavassa osiossa tarkemmin.

Syklohekseenin otsonolyysistä muodostuu todellisuudessa laaja kirjo yhdisteitä jolloin senkin kaikista lopputuotteista kuitenkin vain pieni osa, arviolta $(4 \pm 2)\%$ (Ehn ym., 2014) tai $(4.5 \pm 0.2)\%$ (Rissanen ym., 2014) on erittäin hapettuneita orgaanisia molekyylejä (HOM).

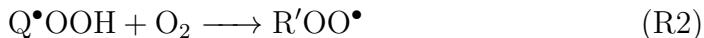
2.2 Peroksisiradikaalien kemia

Radikaali on yleisnimitys molekyyleille, joilla on pariutumattomia elektroneja, eikä siten täyttä elektronikuorta. Tämä tekee yhdisteestä erittäin reaktiivisen ja lyhytikäisen. Orgaanisilla peroksisiradikaaleilla (RO_2) pariutumaton elektroni löytyy happiatomista. Tämä happiatomi on yksinkertaisella sidoksella kiinnittynyt toiseen happiatomiin joka vuorostaan on sidoksissa orgaaniseen alkyyliiryhmään (R). Syklohekseenin otsonolyysissä muodostuneissa ensisijaisissa peroksisiradikaaleissa on pariton lukumäärä vetyatomeja sekä parillinen lukumäärä happiatomeja.

Tyypillinen merkintätapa radikaaleille on piste (\bullet) sen alkuaineen kirjaimen yhteydessä jonka kuorella pariutumaton elektroni on, eli joka on niin sanottu radikaalikeskus. Tuo piste jätetään tässä tutkielmassa tosin merkitsemättä tekstissä, mutta huomioidaan kuitenkin kemiallisissa kaavoissa.

Eräs peroksisiradikaalien reaktioista on isomerisaatio, jossa vetyatomi vaihtaa paikkaa molekyylissä (Crounse ym., 2013; Ehn ym., 2014; Rissanen ym., 2014). Vetyatomi irtaantuu hiiliatomista ja siirtyy radikaalikeskushapen yhteyteen. Uusi happimolekyyli voi sen jälkeen kiinnittyä isomerisaation myötä vapautuneeseen hiiliatomin sidokseen. Näin muodostuu siis uusi hapettuneempi peroksisiradikaali, jolle sama prosessi voi taas toistua uudelleen.

Radikaalien isomerisaatiota ja hapetusta, eli autoksidaatiota voidaan kuvata seuraavilla reaktioilla: (Berndt ym., 2015; Rissanen ym., 2014):



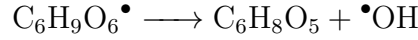
missä Q kuvaa vetyatomilla vajaan R-ryhmää, ja R' alkuperäisestä R:stä poikkeavaa alkyyliryhmää.

Tällainen reaktiosarja voi toistua nopeasti useita kertoja ja muodostaa yhä hapettuneempia radikaaleja. Vetysiirrosten suurta merkitystä ilmakehän peroksisiradikaalien kemiassa on alettu ymmärtää vasta suurin piirtein viimeisen viiden vuoden aikana (mm. Crounse ym., 2013). Isomerisaatio mahdollistaa radikaalien nopean ja tehokkaan hapettumisen, sekä korkean happiluvun yhdisteiden muodostumisen. Tämä autoksidaatio on sitä tehokkaampaa, mitä enemmän yhdisteessä on hapettuneita funktionaalisia ryhmiä, kuten esimerkiksi karbonyyli-, hydroksi- ja hydroperoksisiryhmiä (Crounse ym., 2013). Myös molekyylin muut rakenteelliset ominaisuudet kuten haarautuneisuus ja renkaat vaikuttavat vetysiirrosten esiintyvyyteen.

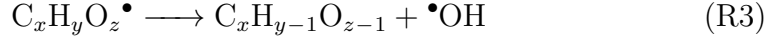
Syklohekseenin kaltaisissa alkeeneissa, endosyklisen kaksoissidoksen rikkoutuminen ei johda molekyylin hajoamiseen, jolloin muodostunut peroksisiradikaali säilyy funktionaalisempana kuin ei-syklisen alkeeneiden tapauksessa. Mittaukset ja laskelmat viittaavat siihen, että isomerisaatio tapahtuu syklohekseenin otsonolyysistä syntyneissä radikaaleissa alle sekunnissa niiden muodostumisesta (Berndt ym., 2015; Rissanen ym., 2014). Nopea isomerisaatio mahdollistaa tehokkaan hapettumisen ja näin ollen osaltaan selittää, miksi nämä yhdisteet ovat niin tehokkaita tuottamaan erittäin hapettuneita yhdisteitä (Ehn ym., 2014).

Terminaatioreaktioissa radikaaleista muodostuu lopulta suljetun kuoren yhdisteitä, eli yhdisteitä joilla pariutumattomia elektroneja ei enää ole. Rissanen ym. (2014) ehdottivat yleisimmäksi lopulliseksi HOM:ien muodostumiseen johtavaksi terminaatioreaktioksi OH-radikaalin irtaantumista peroksisiradikaalista sen jälkeen, kun isomerisaation myötä sen COOH -ryhmän hiiliatomi on menettänyt vetyatominsa.

Tätä kuvaa esimerkiksi seuraava reaktio:



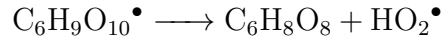
tai yleisesti:



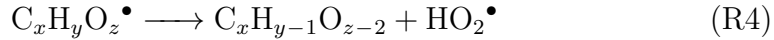
missä y on pariton ja z parillinen luku. Lopputuotteessa on tällöin siis pariton määrä happiatomeja.

Näin ollen reaktio tuottaa esimerkiksi pelkän sykloheksenin otsonolyysin ja autoksidaation tuottamista radikaaleista ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_{x=\text{parillinen}}$) reaktiotuotteita, jotka ovat muotoa $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{x=\text{pariton}}$.

Hapettuneet peroksidiradikaalit voivat menettää myös HO_2 -ryhmän (Rissanen ym., 2014). Tällöin tuloksena on parillisen happiluvun omaava yhdiste, esimerkiksi



tai yleisesti:

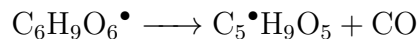


missä x ja y määritelty kuten edellä. Lopputuotteessa on tällöin siis parillinen määrä happiatomeja.

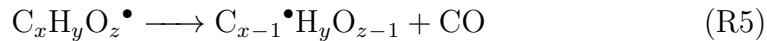
Aldehydiset radikaalit joiden radikaalikeskus siirtyy isomerisaatiossa aldehydiryhmän (CHO) hiileen ($\text{RC}^\bullet=\text{O}$), ovat seuraavaksi taipuvaisia menettämään hiilimonoksidiryhmän (CO) (Ehn ym., 2014). Kyseinen mekanismi kilpailee O_2 -lisäyksen kanssa. Jos radikaalikeskusta on aldehydiryhmän lähellä stabiloimassa suotuisa funktionaalinen ryhmä, CO-dissosiaatio tapahtuu todennäköisesti nopeasti (Mereau ym., 2001; Ehn ym., 2014). Jos stabiloivia ryhmiä ei ole, CO-dissosiaatio ei todennäköisesti pysty kilpailemaan nopeudessa O_2 -lisäyksen kanssa (Rissanen ym., 2014).

Siinä tapauksessa että radikaalilla on suotuisa rakenne ja tämä hajoaminen tapahtuu, tuloksena on uusi radikaali.

Esimerkiksi:



tai yleisesti:

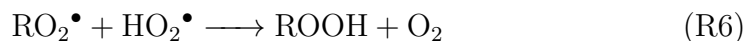


Tässä muodostuva radikaali käy edelleen reaktioita, kunnes lopulta terminoituu kuten muutkin radikaalit.

Edellä esitetyllä radikaalilla on siis pariton lukumäärä happiatomeja. Täten näiden radikaalien terminoituminen OH:n poistoreaktioon tuottaa parillisen happiluvun HOM-yhdisteitä ja terminoituminen HO₂:n poistoreaktioon sen sijaan parittoman.

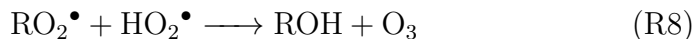
Syklohekseenin hapettumisesta ensisijaisesti syntyvistä radikaaleista (C₆H₉O_x) syntyy siis unimolekylääristen hajoamisreaktioiden myötä monia erilaisia yhdisteitä. Näillä hiili ja happiluvut voivat olla sekä parillisia että parittomia. Syklohekseenin tapauksessa tulisi kuitenkin teoriassa muodostua eniten C₆H₈O_x yhdisteitä, OH:n irtaantumisen ollessa terminaatioreaktioista tehokkain (Rissanen ym., 2014).

RO₂-peroksisiradikaalit ovat osallisina myös bimolekyläärisissä reaktioissa toisten radikaalien kanssa. Eräs näistä reaktioista tapahtuu HO₂-radikaalin kanssa. Yksinkertaisten alkylperoksisiradikaalien tapauksessa reaktio johtaa useimmiten terminaatioon ja hydroperoksituduotteen muodostumiseen Orlando ja Tyndall (2012):



Tuotteessa on siis yksi vetyatomi enemmän kuin alkuperäisessä radikaalissa.

Reaktiokanava riippuu kuitenkin radikaalien rakenteesta ja joidenkin peroksisiradikaalien tapauksessa reaktiot voivat olla myös seuraavan laisia (Orlando ja Tyndall, 2012):



Näistä ensimmäinen tuottaa RO-alkoksiradikaaleja (joista lisää myöhemmin) ja jälkimmäinen ROH-alkoholin, jossa on yksi happiatomi vähemmän ja yksi vetyatomi enemmän kuin alkuperäisessä radikaalissa.

Peroksiradikaalit reagoivat myös bimolekyläarisesti keskenään. Reaktiot voivat ottaa muutaman vaihtoehtoisen muodon (Rissanen ym., 2014; Orlando ja Tyndall, 2012):



tässä R ja R' eivät välttämättä ole samoja ja myös R[◊] on näistä poikkeava.

Monomeeri on yleisnimitys niin sanotusti ”yhden yksikön” molekyyleille. Tässä tapauksessa niitä ovat kuuden tai viiden hiilen yhdisteet, kun lähtöaineena on kuuden hiilen syklohekseni. Kun tällaisia sitoutuu kemiallisesti toisiinsa, voivat ne muodostaa dimeerejä (kaksi monomeeria), trimeerejä (kolme monomeeria) tai muita polymeerejä (lukuisia monomeerejä). Tässä asiayhteydessä siis pienemmät yhden R-ryhmän yhdisteet ovat monomeerejä (C₅₋₆) ja suuremmat kahden R-ryhmän yhdisteet dimeerejä (C₁₀₋₁₂).

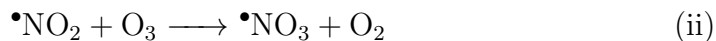
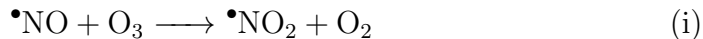
Edellä esitellyistä kahden peroksiradikaalin reaktioista (R9) tuottaa dimeerejä. Reaktion (R11) tuotteita ovat sen sijaan kaksi monomeeriä, joista toisella on aldehydyryhmä. Reaktio (R10) tuottaa alkoksiradikaaleja (RO). Alkoksiradikaalien yleisimmät reaktiot ovat dissosiaatio, isomerisaatio ja reaktiot hapen kanssa. Se mikä näistä reaktioista on kullekin alkoksiradikaalille todennäköisin, riippuu voimakkaasti muun muassa sen kemiallisesta rakenteesta. (Atkinson, 2007; Kroll ja Seinfeld, 2008.)

Dissosiaatiossa alkoksiradikaali hajoaa karbonyyliksi ja alkyyliiradikaaliksi. Muodostunut alkyyliiradikaali voi tämän jälkeen reagoida hapen kanssa, ja tuottaa uuden alkuperäistä alkoksiradikaalia pienemmän peroksiradikaalin. Tälle peroksiradikaalille pätevät samat reaktiovaihtoehdot kuin

aiemmin esitellyillekin. Isomerisaatio toimii aiemmin esiteltyyn tapaan, ja myös alkoksiradikaalin isomerisaatiossa radikaalikeskushappi ottaa itselleen vedyn hiiliatomilta. Tuotteena on tällöin funktionaalisempi alkyyli-alkyyliradikaali, jolla on sama hiililuku kuin alkuperäisellä alkoksiradikaalilla. Tämä voi myös seuraavaksi reagoida hapen kanssa ja muodostaa peroksiradikaalin. Alkoksiradikaalin reaktiossa hapen kanssa happimolekyyli vie radikaalilta vetyatomit. Tuotteina ovat silloin karbonyylimolekyyli ($R'O$) sekä HO_2 -radikaali. (Atkinson, 2007; Kroll ja Seinfeld, 2008.)

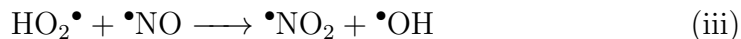
2.2.1 Typen oksidien vaikutus ja organonitraattien muodostuminen

Typen oksidit (NO_x) ovat merkittäviä ilmansaasteita jotka vaikuttavat myös ilmakehän RO_2 -kemiaan. NO_x -illa on oma kiertonsa ilmakehässä, jossa se käy etenkin jatkuvia reaktioita erilaisten happea sisältävien molekyyliden kanssa (Seinfeld ja Pandis, 2006). Typen oksidien reaktioissa otsonin kanssa, NO_x :in happiluku kasvaa:

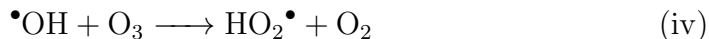


Edellä esitetyille on ilmakehässä myös kilpailevia reaktioita. Valo voi fotokemiallisesti hajottaa muodostuneet NO_x -molekyylit, niin että $NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$, ja $NO_3 + h\nu \longrightarrow NO_2 + O$ tai $\longrightarrow NO + O_2$. Typen oksidit ovat täten huomattava osa otsonikemian, sillä näissä muodostuneet vapaat happiatomit reagoivat tämän jälkeen nopeasti happimolekyylin kanssa muodostaen taas otsonimolekyylin $O_2 + O \longrightarrow O_3$.

Typpimonoksidi kuluttaa myös HO_2 -radikaaleja.



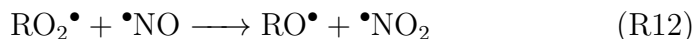
tosin HO_2 :ta regeneroituu uudelleen myös otsonireaktiossa:



OH -radikaali on kuitenkin niin reaktiivinen, että se kuluu niin nopeasti ettei sitä jää merkittävästi reagoimaan otsonin kanssa, jolloin (iv)-reaktio on

huomattavasti hitaampi kuin (iii)-reaktio (Seinfeld ja Pandis, 2006). NO-radikaaleilla on siis HO₂-radikaaleja kuluttava kokonaisvaikutus. Tämä taas vaikuttaa aiemmin esitetyn RO₂ + HO₂ -reaktion esiintyvyyteen.

Peroksiradikaalien reaktiot typpimonoksidin (NO), typpidioksidin (NO₂) ja nitraattiradikaalien (NO₃) kanssa ovat seuraavanlaisia (Orlando ja Tyndall, 2012):

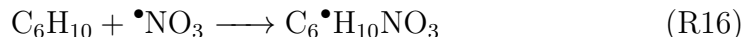


Typpimonoksidireaktioista suurin osa noudattaa (R12)-reaktiokanavaa ja tuottaa alkoksiradikaaleja (Orlando ja Tyndall, 2012). Pienehkö osuus tuottaa RONO₂-organonitraatteja (R13). Toisin kuin typettömissä orgaanisissa molekyyliissä, organonitraateissa on pariton määrä vetyatomeja, eikä tämä piirre siis tässä tapauksessa viittaa radikaaliuteen.

Typpidioksidireaktiot tuottavat peroksinitraatteja (R14), mutta nämä RO₂NO₂-molekyylit ovat tyypillisesti termisesti epävakaita ja hajoavat nopeasti lähtöaineikseen, elleivät ne ole tarpeeksi kylmässä ympäristössä. Siksi tämän reaktion yhteydessä onkin tässä tapauksessa käytetty kaksisuuntaisen reaktion merkintää (\rightleftharpoons). Näin ollen tämä reaktio ei merkittävästi kuluta RO₂-radikaaleja tai tuota organonitraatteja näissä olosuhteissa. Reaktioissa (R12) ja (R15) muodostuu runsaasti alkoksiradikaaleja (RO), jotka käyvät tämän jälkeen vielä läpi reaktioita joita on kuvailtu edellisessä osiossa (2.2).

Typen oksidien teoreettinen kokonaisvaikutus eri tuotteisiin voidaan nyt siis tiivistää seuraavasti. Kun typen oksideja on saatavilla, RO₂ + NO_x -reaktiot yleistyvät RO₂ + RO₂ - ja RO₂ + HO₂ -reaktioiden kustannuksella. Mitä enemmän on saatavilla NO_x:ia, sitä enemmän organonitraatteja muodostuu. Dimeerejä tulisi sen sijaan teoriassa muodostua tällöin vähemmän, kun suurempi osa peroksiradikaaleista reagoi NO_x-yhdisteiden kanssa sen sijaan, että ne reagoisivat keskenään. Bimolekyläärisesti tyyppiä sisältämättömiä monomeereja muodostuu peroksiradikaalien reaktioissa keskenään tai HO₂-radikaalien kanssa, mutta myös NO_x-reaktioissa muodostuu radikaaleja jotka voivat lopulta terminoitua stabiilimmiksi monomeerituotteiksi. NO_x:in kokonaisvaikutus jonkin monomeerin muodostumiseen riippuu siis siitä, kuinka tehokkaasti sen reaktiot RO₂:n kanssa tuottavat näiksi terminoituvia tuotteita verrattuna kilpaileviin reaktioihin.

Nitraattiradikaalit (NO_3) kykenevät myös hapettamaan orgaanisia yhdisteitä (Yan ym., 2016). Tällöin muodostuva peroksidiradikaali sisältää myös typpiä. Näillä on samat reaktiovaihtoehdot kuin muillakin peroksidiradikaaleilla, mutta ne sisältävät tuon ylimääräisen typen sekä tasalukumäärän vetyatomeja. Sykloheksenin tapauksessa NO_3 -hapetus näyttää tältä:



Näistä muodostuneet monomeerit on tosin vaikea erottaa $\text{RO}_2 + \text{NO}$ -reaktioissa muodostuneista organonitraateista.

2.3 Haihtuvuus ja sen merkitys sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuksessa

Merikanto ym. (2009) mukaan 31-49% pilvipisaroiden tiivistymisytimistä on sekundäärisiä orgaanisia aerosolihiukkasia, jotka ovat saaneet alkunsa ilmakehässä tapahtuneesta lähtöainehöyryjen nukleaatiosta. Nukleaatiota tapahtuu ilmakehässä jatkuvasti, mutta vain erittäin pieni osa nukleoituneista hiukkasista onnistuu kasvamaan merkittäviin kokoihin, joissa ne voivat toimia muun muassa pilvien tiivistymisytiminä. Mitä pienempi klusteri on kyseessä, sitä suurempi on sen suhteellinen pintajännitys ja sitä enemmän energiaa sen koossapitäminen vaatii. Tästä niin kutsutusta Kelvin-ilmiöstä johtuen tuoreet pienet aerosolihiukkaset ovat erittäin epävakaita (Seinfeld ja Pandis, 2006).

Jotta höyrymolekyylit voivat tiivistyä kaarevalle pinnalle, täytyy höyryn olla supersaturoitunut, eli sen osapaineen on oltava sen saturatiorhöyrynpainetta korkeampi (Seinfeld ja Pandis, 2006). Aerosolihiukkasen muodostumisessa ja kasvussa ovat siis tyypillisesti osallisena sellaiset saattavilla olevat yhdisteet joiden saturatiorhöyrynpaine on helposti saavutettavissa. Ilmakehässä tällaisia ovatkin mm. rikkihapon ohella orgaanisista biogeenisistä höyryistä muodostuneet hapettuneet orgaaniset molekyylit (HOM). Nukleaatio vaatii höyryiltä kaikista pienimmät saturatiorhöyrynpaineet suhteessa niiden pitoisuuteen, ja kun ensisijainen hiukkanen on muodostunut voi se kasvaa myös sellaisten höyryjen tiivistymisestä, joiden saturatiorpaineet eivät ole enää aivan yhtä pieniä. Mitä pienempi hiukkanen on kyseessä, sitä heikompi haihtuvuus (eli huomattavampi saturatiosuhde) täytyy sen kokoa kasvattavilla höyryillä tyypillisesti olla (Tröstl ym., 2016; Kurten ym., 2016).

Haihtuvuus on yksi yhdisteen ominaisuuksista. Perinteisen käsityksen

mukaan heikosti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden on katsottu olevan sellaisia, jotka ovat suhteellisen kookkaita ja joissa on korkea lukumäärä happea, erityisesti suhteessa hiiliatomien määrään (Nguyen ym., 2010). Myöhemmässä tarkastelussa on kuitenkin todettu, että O:C-suhteen vaikutus haihtuvuuteen ei aina ole täysin suoraviivainen, ja joidenkin korkean O:C-suhteen yhdisteiden on havaittu olevan jossain määrin haihtuvampia kuin aiemmin on luultu (Kurten ym., 2016). Yhdisteen funktionaalisuus vaikuttaa myös haihtuvuuteen, ja mitä enemmän yhdisteessä on sellaisia funktionaalisia ryhmiä jotka voivat tehdä vetysidoksia ympäristönsä kanssa, sitä heikompi haihtuvuus tyypillisesti on (Donahue ym., 2011b).

Erilaiset funktionaaliset ryhmät ja molekyylien koostumukset vaikuttavat yhdisteen haihtuvuuteen eri tavoin. Jos molekyylissä on esimerkiksi typpeä, on se todennäköisemmin haihtuvampi, kuin samanmassaiset orgaaniset yhdisteet jotka koostuvat vain hiilestä, vedystä ja hapesta. Esimerkiksi nitraattiryhmän (NO_3) lisääminen yhdisteeseen laskee haihtuvuutta vain suurin piirtein saman verran kuin OH-ryhmä (Kroll ja Seinfeld, 2008; Daumit ym., 2013), siitä huolimatta että nitraatti sisältää kuitenkin enemmän happea ja on massaltaan moninkertainen (NO_3 : 62 Da, OH: 17 Da).

Uusien hiukkasten muodostuminen ja kasvu ei myöskään ole välttämättä vain yksinkertaista fysikaalista absorptiota ja tiivistymistä, vaan myös reaktiivista ottoa. On nimittäin viitteitä siitä, että HOM-yhdisteet kävisivät läpi nopeita kemiallisia reaktioita hiukkasfaasissa (Zhang ym., 2015). Jos yhdisteet näiden reaktioiden myötä muuttuvat heikommin haihtuviksi, tällainen reaktiivinen otto voi merkittävästi lisätä niiden osallisuutta hiukkasen kasvuun.

Koska O:C-suhde ei aina ole riittävä kuvaamaan yhdisteen kemiallisen koostumuksen ja haihtuvuuden yhteyttä tarpeeksi hyvin, on pyritty kehittämään myös yksityiskohtaisempia asteikkoja. Esimerkkinä tästä on keskimääräinen hiilen hapetustila ($OSc = 2O/C - H/C$) (Kroll ym., 2011), sekä tässä tutkielmassa myöhemmin käytettävä ”efektiivinen O:C” $((O - 2N)/C)$, joka huomio myös typen vaikutuksen haihtuvuuteen.

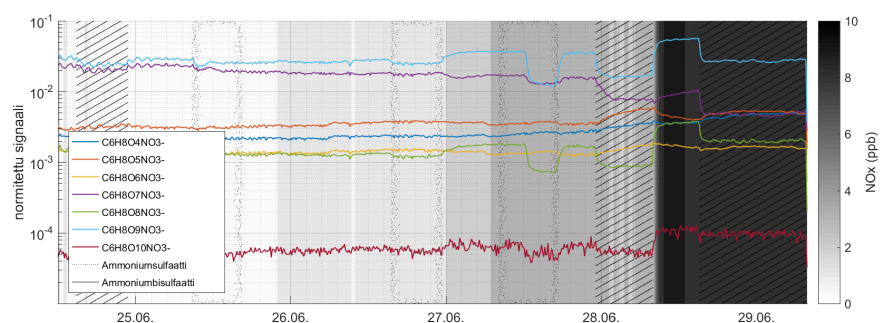
Yhdisteiden haihtuvuutta voidaan käytännössä tarkastella esimerkiksi kammionmittausten siemenkokeilla. Tällaisissa kokeissa missä kammioon syötetään aerosolihiukkasia, voidaan tarkastella mitkä yhdisteet osallistuvat niiden kasvuun, eli tiivistyvät niiden pinnoille. Mitä tehokkaammin yhdisteet katoavat siemenaerosolien pinnoille, sitä heikompi niiden haihtuvuus todennäköisesti on. Reaktiivinen otto voi tosin myös vaikuttaa tähän. Kaikista heikoimmin haihtuvia yhdisteitä tiivistyy näennäisesti lähes irreversiibelisti

hiukkasten pinnoille. Hieman haihtuvammat yhdisteet sen sijaan saavuttavat jonkin sellaisen tasapainotilan tiivistymisen ja haihtumisen välillä, että havaittu kato hiukkasfaasiin jää pienemmäksi. Haihtuvimmat yhdisteet taas eivät välttämättä osoita lainkaan merkkejä kadosta hiukkaspinnoille.

Reaktiivista ottoa voidaan sen sijaan analysoida käyttämällä vaihtelevia siemenaaerosoleja. Esimerkiksi ammoniumsulfaatti (AS) $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ ja ammoniumbisulfaattikokeita (ABS) $((\text{NH}_4)\text{HSO}_4)$ vertailemalla voidaan tarkastella seuraako happamamman ABS-siemenaaerosolin käytöstä erisuuruinen hiukkasmassan kasvu.

3 Mittaukset ja menetelmät

Tässä Pro Gradu-työssä on analysoitu dataa vuoden 2016 COALA-kampanjan yhteydessä tehdyistä kammionmittauksista. Kuvassa 4 on esitetty kammion tapahtumat ajanjaksolta jolta kaikki tässä tutkielmassa käytetty data on peräisin. Haihtuvuustarkasteluissa analysoitiin vain viimeistä ammoniumbisulfaattikoetta.



Kuva 4: Kammion tapahtumia mittausjakson (24.6.2016 klo. 12:00 - 29.6.2016 klo. 7:50) aikana. $C_6H_8O_x$ -yhdisteiden signaalit (värilliset viivat), mitattu NO_x -pitoisuus kullakin hetkellä (harmaan sävyt), sekä ammoniumsulfaatti- (pisteytys) ja ammoniumbisulfaattikokeiden (raidotus) ajankohdat.

Tässä luvussa käydään tarkemmin läpi mittauskampanjan osa-alueet joihin työ suoraan kohdistui. Työ pohjautui CI-API-TOF-massaspektrometrin (engl. *Chemical Ionization Atmospheric-Pressure-interface Time-of-Flight*) raakadataan ja sen prosessointiin kuten kohdassa 3.2 on esitetty. Muista laitteista peräisin oleva data mitä analyysissä käytettiin oli valmiiksi prosessoitua, ja siksi näiden laitteiden toimintaakaan ei tässä osiossa käsitellä tarkemmin. Luvussa 4 esitetyt tulokset pohjautuvat seuraavaksi kuvailluin menetelmin saatuihin datoihin ja kaikki siinä esitetty analyysi tehtiin tämän tutkielman yhteydessä.

3.1 Mittausjärjestelyt

3.1.1 Kammio

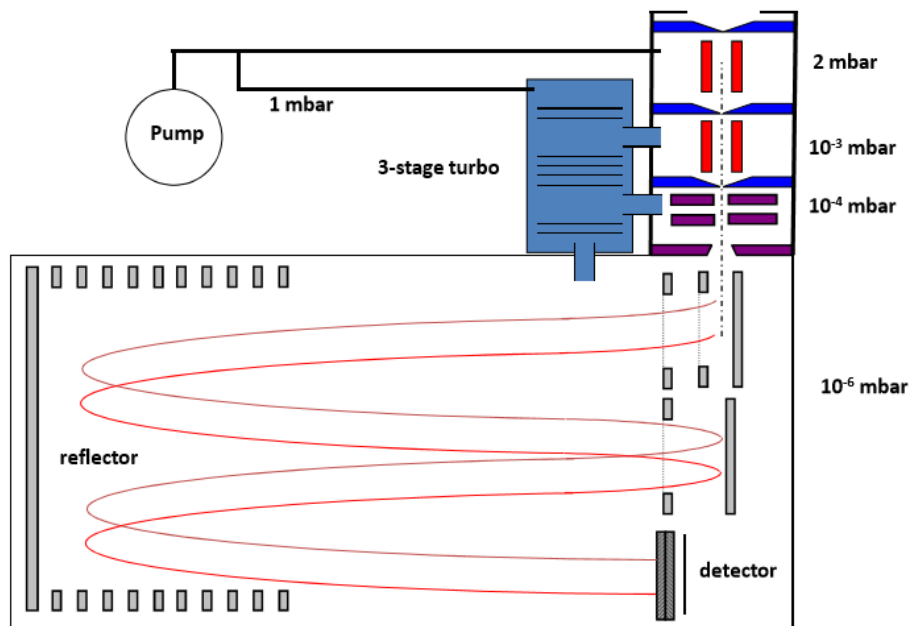
Kokeet tehtiin noin 2 m^3 tilavuuksisessa teflonkammiossa. Kammioon oli kytkettynä useita eri mittalaitteita, joista seuraavista peräisin olevaa dataa tässä työssä hyödynnetään: CI-APi-TOF-massaspektrometri, HR-ToF-AMS-aerosolimassaspektrometri (engl. *High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*) sekä kaasuanalysaattori.

Kammioon syötettiin syklohekseeniä ja otsonia koko mittauskampanjan ajan vakiomäärin. Syklohekseenin syöttöpitoisuuden laskettiin sen aiheuttaman otsonipitoisuuden laskun perusteella olevan karkeasti arvioiden suurin piirtein 120 ppb. Otsonia syötettiin noin 27 ppb, ja sen pitoisuus pysyi mitarin mukaan mittausjakson aikana melko tasaisena 16:n ja 19:n ppb välillä. Lämpötila kammiossa oli keskimäärin n. 27°C ja suhteellinen kosteus n. 29 %. NO_x -kokeiden aikana kammioon syötettiin typpimonoksidia (NO), josta suuri osa muuntautui kammiossa nopeasti muiksi NO_x -yhdisteiksi (ks. luku 2.2.1). Siemenkokeissa kammioon syötettiin lisäksi joko AS- tai ABS-hiukkasia.

Kun jokin kammiossa muuttuu, vie uuden tasapainotilan saavuttaminen aina jonkin aikaa. Siksi näissäkin kammiomittauksissa on kunkin muutoksen annettu vaikuttaa monen tunnin ajan, jotta voidaan olla mahdollisimman varmoja siitä, että uusi tasapainotila on saavutettu. Myös seinäreaktiot ovat huomionarvoinen asia kammiomittauksia tehtäessä. Kammion seinämät ovat vuorovaikutuksessa sen sisällön kanssa, ja seinille tiivistyy ja siltä haihtuu jatkuvasti höyryjä. Osa näistä saattaa myös käydä läpi kemiallisia reaktioita pinnoilla.

3.1.2 CI-APi-TOF -massaspektrometri

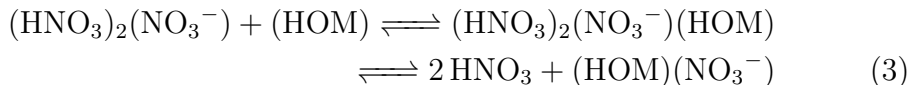
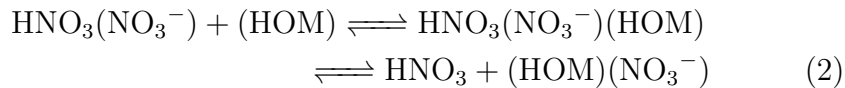
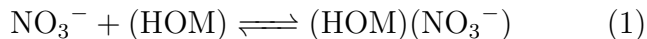
CI-APi-TOF (Tofwerk AG) on yhdistelmä, joka koostuu kolmesta eri osasta. Lyhenteen alun ”CI” viittaa kemialliseen ionisointiin (engl. *chemical ionization*) ja ”APi”(engl. *atmospheric pressure interface*) pumppujärjestelmään, joka ohjaa ioneja eteenpäin samalla pumpaten pois kaasua. ”TOF”(engl. *time-of-flight mass spectrometer*) on taas lyhenne massaspektrometrille. APi-TOF on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5: Kaavio APi-TOF-mittalaitteesta (Junninen ym., 2010). Kammiot pumputaan alipainepumpulla ja turbopumpulla asteittain 10^{-6} millibaariin. Punaiset suorakulmiot kuvastava kvadrupoleita ja violetit suorakulmiot ionilinssikokoonpanoa, joilla ionit ohjataan massaspektrometriin. Massaspektrometrissä käytettiin näissä mittauksissa V-lentorataa tämän kuvassa esitetyn pidemmän W-radan sijaan. Lisäksi tämän APi-TOF järjestelmän alkuun oli näissä kammiomittauksissa kytkettynä vielä ionisoiva nitraatti-CI.

CI-osan toimintaa ovat kuvailleet mm. Jokinen ym. (2012). Näytettä imetään ensin 3/4":n paksuisen ruostumattoman teräsputken läpi 10 litran minuuttinopeudella. Varaajina toimivat nitraatti-ionit (NO_3^-). Näissä kammiomittauksissa ne luotiin altistamalla typpihappoa pehmeälle röntgensäteilylle. Sähkökentän avulla nämä ionit ohjataan näytevirtaukseen, jossa ne klusteroituvat näytteen HOM:ien kanssa.

Tätä kuvaavat seuraavat tasapainoyhtälöt (Hyttinen ym., 2015):



HOM-yhdisteen törmäys yksittäisen nitraatti-ionin kanssa (1) voi johtaa siis suoraan varatun $(\text{HOM})(\text{NO}_3^-)$ -klusterin muodostumiseen. Reaktion tasapaino riippuu kyseessä olevan HOM-yhdisteen ominaisuuksista. Törmäys dimeeri- ($\text{HNO}_3(\text{NO}_3^-)$) tai trimeerivaraajan ($(\text{HNO}_3)_2(\text{NO}_3^-)$) kanssa voi sen sijaan johtaa joko käänteiseen reaktioon jossa neutraali HOM irtaantuu uudelleen, tai neutraalin typpihappomolekyylin irtoamiseen $(\text{HOM})(\text{NO}_3^-)$ -klusterista (2)(3). $(\text{HOM})(\text{NO}_3^-)$ -klusterin muodostumisen todennäköisyys johtuu tällöin sen stabiiliudesta suhteessa varaajadimeerin tai -trimeerin stabiiliuteen. (Hyttinen ym., 2015)

Yhdisteiden havaittavuus riippuu neutraalien molekyylien ja varaajajonien välisestä sidosenergiasta. On siis tiedostettava, että joitakin yhdisteitä saatetaan havaita todellista pitoisuutta merkittävästi vähemmän, tai ne voivat pahimmillaan jäädä jopa kokonaan havaitsematta. CI-APi-TOF:in on muun muassa osoitettu olevan herkempi voimakkaasti hapettuneille yhdisteille, eikä se välttämättä edes aisti monia heikosti hapettuneita yhdisteitä. Esimerkiksi kammiomittauksissa syklohekseenin otsonolyysistä ei tyyppillisesti havaita $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ -yhdistettä niin paljon kuin teoreettisten laskelmien perusteella voisi odottaa (Rissanen ym., 2014), minkä taustalla on mahdollisesti niiden heikko sitoutuminen varaajajoihin.

CI-osan varattua ionit, ne ohjataan APi-liitäntään (kuva 5), joka on jakaantunut kolmeen kammioon joista kaasua pumpataan pois. Ioneja ohjataan kahdessa ensimmäisessä kammiossa eteenpäin kvadrupoleilla, ja kolmannessa ionilinsseillä. Ensimmäinen kammio pumpataan alipainepumpulla noin kahteen millibaariin, mistedes turbopumpun avulla paine pudotetaan vielä kolmen eri vaiheen kautta kunnes se on 10^{-6} millibaaria.

Viimeisessä vaiheessa ionit tulevat massaspektrometriin (TOF), jossa ne voidaan ohjata sähkökentässä joko V- tai W-lentorata-asetuksella detektorille. Tässä työssä näistä käytettiin V-lentorataa (huom. siis eri kuin kuvassa 5). Molekyylien massa-varaus -suhde on määritettävissä hiukkasten lentoajasta

empiirisen funktion avulla (Junninen ym., 2010). Raakadata tallennetaan lopuksi HDF5-tiedostoiksi TofDaq-ohjelmistolla (Tofwerk AG).

3.2 Datan käsittely

TofDaq-ohjelmistolla tuotettuja HDF5-raakadatatieostoja täytyy vielä prosessoida käytettävämpään muotoon. Tässä osiossa kuvaillaan tarkemmin, kuinka data prosessoitiin myöhemmin tässä työssä tehtävää analyysiä varten.

3.2.1 Esikäsittely TofTools-ohjelmistolla

TofTools on Matlabissa pyörivä ohjelmisto jonka on kehittänyt Heikki Junninen. Tässä prosessoinnissa käytettiin Matlab-versiota R2016a ja TofTools-versiota R607.

Analyysi alkoi HDF5-raakadatatieostoista, jotka sisälsivät kukin mitauksia suurin piirtein tunnin jaksolta. Aluksi signaali keskiarvoistettiin 10 minuutin spektreiksi ja perustaso (engl. *baseline*) poistettiin. Seuraavaksi sovitettavien yhdistepiikkien muoto määritettiin spektrin puhtaiden piikkien keskimääräisen muodon perusteella. Massakalibrointiin valittiin TofToolsin 3 parametrin malli jossa käytettiin neljän eri yhdisteen massaa. Nämä neljä selkeän signaalin antavaa yhdistettä olivat reagenssidimeeri ja -trimeeri $\text{HNO}_3\text{NO}_3^-$ (125 Th) ja $(\text{HNO}_3)_2\text{NO}_3^-$ (188 Th), sekä runsaasti esiintyvät yhdisteet $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{NO}_3^-$ (270 Th) ja $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9\text{NO}_3^-$ (286 Th). Tarkempi kuvaus TofToolsin automaattisesta massakalibroinnista löytyy mm. julkaisusta jonka ovat kirjoittaneet Junninen ym. (2010). Seuraavaksi suoritettiin TofToolsin automaattinen yksikkömassaresoluutiosignaalien integraatio (engl. *unit mass resolution (UMR) stick integration*). Tämän jälkeen resoluutio määritettiin massan funktiona sovittamalla dataan resoluutiofunktio, jota hyödynnettiin piikkien sovittamisessa.

Piikkilistaan valittiin aluksi paljon erilaisia yhdisteitä, joiden pitäisi teorian perusteella esiintyä kammiossa ja ne sovitettiin spektriin. Tunnistamattomaksi jääneitä spektrin piikkejä tarkasteltiin sen jälkeen yksitellen. TofTools laskee valitulle yksittäiselle piikille useita vaihtoehtoisia kemiallisia koostumuksia, joista voidaan valita todennäköisin. Piikkilistaa muokattiin useita kertoja ja lopulta päädyttiin analyysissä käytettyjen 198:n yhdisteen piikkilistaan.

Kaikesta tästä preprosessoinnista voidaan lopulta generoida Matlab-koodi, jolla sama preprosessointi voidaan ajaa helposti järjestyksessä läpi

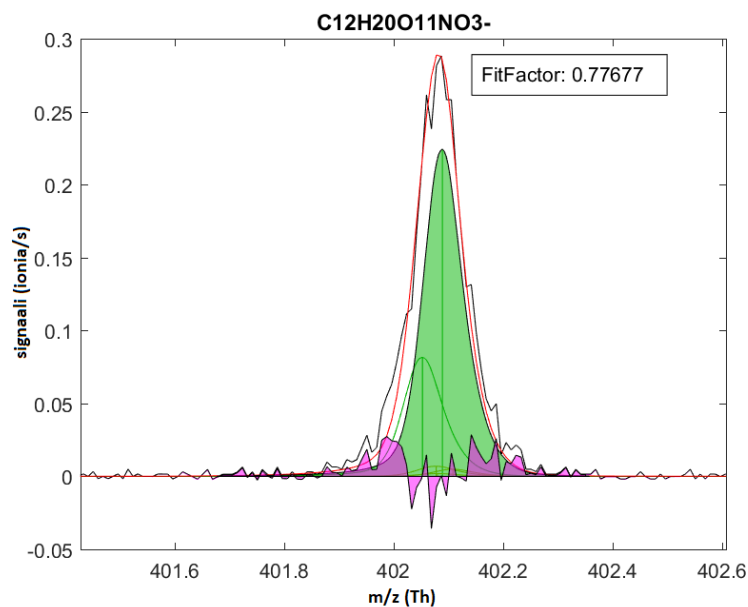
kaikille halutuille raakadatatiedostoille, eikä tiedostoja tarvitse käydä yksitellen läpi.

3.2.2 Sovitettujen yhdistepiikkien tarkastelu ja FitFactor-arvon määrittäminen

Kaikki piikkisovitukset eivät kuitenkaan olleet kovin hyviä. Mitä suuremmille massoille esimerkiksi mennään, sitä vaikeampaa on tarkalleen arvioida spektrin piikkien todellinen kemiallinen koostumus, sillä suuret molekyylit voivat koostumukseltaan olla hyvinkin erilaisia, mutta silti massoiltaan läheisiä. Näin ollen suurilla massoilla olevilla piikeillä voi olla monia vaihtoehtoisia yhdisteitä, ja on vaikea arvioida todellinen koostumus. Monet näistä spektrin piikeistä ovat myös leveitä ja kohinaisia.

Jotta huonosti sovitettuja piikkejä saataisiin karsittua pois häiritsemästä analyysiä, kehitettiin yksinkertainen menetelmä niiden pois suodattamiseksi. Suodatuksen periaate on visuaalisesti nähtävissä kuvassa 6. Piikin sovituksen laatua kuvaa ”FitFactor”, joka perustuu piikin pinta-alan ja residuaalin (ylijäämä kaikista spektriin tehdyistä sovituksista) suhteeseen. FitFactor on sovitetun piikin pinta-alan (kuva 6: vihreä) ja residuaalikäyrän väliin jäävän pinta-alan (kuva 6: vaaleanpunainen) ero, suhteessa sovitetun piikin pinta-alaan. Eli $\text{FitFactor} = (A_{\text{piikki}} - A_{\text{residuaali}}) / A_{\text{piikki}}$. Näin ollen jos sovitettu piikki sopii (mahdollisesti muiden sovitusien kanssa) spektriin täydellisesti, tämä arvo on 1. Mitä huonompi sovitus on, sitä pienempi arvo on. Alhainen arvo ei tosin tarkoita että piikkisovitus olisi ehdottomasti väärä, mutta kuvastaa vain sitä, että spektrissä on selittämättömiä osuuksia, ja siksi piikin sovituksen oikeellisuuskin jää epävarmemmaksi. Täten voidaan karsia pois piikkejä, joiden sovitus on kyseenalainen, jotta niiden perusteella ei tehdä johtopäätöksiä.

Tällaisen menetelmän avulla on nyt mahdollista käydä läpi suurikin määrä signaaleja ilman että on tarvetta tarkastella jokaisen sovitusyksitellen. Tässä työssä piikkejä oli jokaiseen spektriin sovitettuna 198 kappaletta, ja spektrejä kymmenen minuutin välein lähes viiden vuorokauden ajalta. FitFactor-analyysi tehtiin tässä tutkielmassa esitettyjä tuloksia varten yksittäisestä spektristä ajalta 12:00-12:10 28.6.2016, jolloin NO_x pitoisuus kammiossa oli korkealla. Vastaisuudessa tätä voidaan kuitenkin vielä parantaa määrittämällä FitFactor suurenkin aikaikkunan yli, lukuisten spektrien piikkisovitusien keskimääräisestä laadusta.



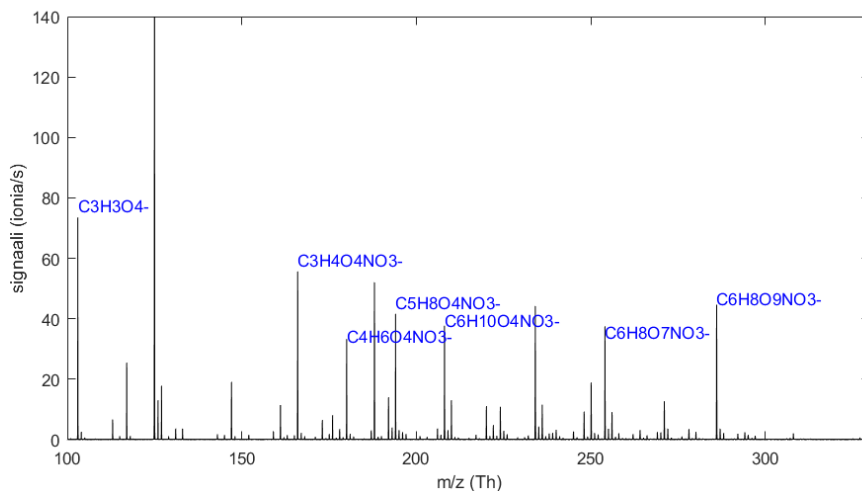
Kuva 6: Musta viiva on spektri tällä massavälillä. Sopivuustekijä FitFactor on vihreällä väritetyn piikin pinta-alan ja vaaleanpunaisen residuaalipinta-alan välinen ero suhteessa sovitettun piikin pinta-alaan (vihreä). Tämä spektrin piikki selittyy hyvin $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{NO}_3^-$:n sovituksella, sekä massalle 401 sovitettun yhdisteen isotoopilla (vaaleanvihreä viiva taustalla). Punainen viiva on näiden molempien sovitettujen ionipiikkien summa. Kun FitFactor on 0.78, selittämättömäksi jäävä osa (ts. residuaali) on n. 22% sovitettun $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{NO}_3^-$ -piikin pinta-alasta.

4 Tulokset ja pohdinta

Tässä osiossa käydään läpi tulokset. Tarkastelun kohteena on muun muassa, miten yhdisteet reagoivat kun NO_x :ia lisättiin, sekä yhdisteiden haihtuvuus viimeisessä siemenkokeessa.

Reagenssi-ionien signaali ei ole vakio vaan vaihtelee mittausjakson aikana. Tämän vuoksi, jotta yhdisteiden signaalit eri aikoina olisivat vertailukelpoisia keskenään, analyysin aluksi ne oli normittettava jakamalla ne reagenssi-ionien signaalien summalla. Tästedes esitetyt normitettu signaalit siis tarkoittavat yhdisteiden signaalia, joka on jaettu monomeeri- (NO_3^-), dimeeri- ($\text{HNO}_3\text{NO}_3^-$) ja trimeerivaraajien ($(\text{HNO}_3)_2\text{NO}_3^-$) sen hetkisten signaalien summalla.

4.1 Havaitut yhdisteet



Kuva 7: 10 minuutin keskiarvospektri ajanhetkeltä 25.6.2016 klo. 05:00. Spektriin on merkitty sen hetken seitsemän suurinta hapetustuotteen piikkiä.

Taulukossa 1 on esitettyä 20 suurinta signaalia antanutta yhdistettä sekä niiden keskimääräiset signaalit NO_x -pitoisuuden ollessa alhainen - alle 1 ppb. Näistä seitsemän suurinta on myös nähtävissä kuvan 7 spektrissä. Kuten taulukon 1 listalta näkyy, suurin osa näistä yhdisteistä on hapettuneita mono-

meerimolekyyilejä. Radikaalien reaktiivisuudesta ja lyhyestä eliniästä johtuen niiden pitoisuudet eivät kerry kovin suuriksi, vaikka muutama yltääkin tälle listalle. Lisäksi suurin osa dimeerisignaaleista jää pieneksi eikä esiinny tällä listalla, vaatiihan niiden muodostuminen kuitenkin kaksi radikaalia ja suotuisan reaktion.

Taulukko 1: 20 yhdistettä jotka antoivat keskimäärin suurimmat signaalit (ionia/sekunti) silloin kun NO_x -pitoisuus oli alle 1 ppb. NO_3^- -ioni on varaaajana kaikissa muissa paitsi deprotonoituneessa $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4^-$ -ionissa. Reagenssi- eli varaaajionit on jätetty pois taulukosta.

Yhdiste	Keskim. signaali
$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4^-$	410
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{NO}_3^-$	397
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9\text{NO}_3^-$	355
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{NO}_3^-$	305
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NO}_3^-$	287
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{NO}_3^-$	283
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{NO}_3^-$	235
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{NO}_3^-$	146
$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_8\text{NO}_3^-$	105
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{NO}_3^-$	103
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{NO}_3^-$	102
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NO}_3^-$	90
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NO}_3^-$	62
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{NO}_3^-$	62
$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{NO}_3^-$	50
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{NO}_3^-$	43
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{NO}_3^-$	30
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{NO}_3^-$	26
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NO}_3^-$	25
$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_7\text{NO}_3^-$	22

Listalla esiintyy myös joitakin yhdisteitä, jotka eivät ole selkeästi suoraan muodostuneet minkään luvussa 2 esitetyn reaktion tuloksena. Näiden lähteinä voivat esimerkiksi olla jotkin muunlaiset harvinaisemmat terminaatioreaktiot, hajoaminen osiin tai mahdollisesti myös muodostuminen kammion seinämällä tapahtuvissa reaktioissa. Nämä molekyylit ovat pääosin pieniä, jolloin niiden voidaan olettaa olevan myös varsin haihtuvia. Tällaiset yhdisteet voivat kertyä tehokkaasti kammioon, sillä siinä missä alhaisen haihtuvuuden yhdisteet häviävät pinnoille nopeasti, tämä nielu on haihtuville yhdisteille heikko. Näin niiden pitoisuus voi nousta suureksi suhteessa muihin kammion yhdisteisiin.

On tärkeää pitää mielessä, että laitteen tekniikka vaikuttaa yhdisteiden havaittavuuteen. Näin ollen havaintojen ei tarkalleen voi olettaa vastaavan yhdisteiden todellisia määriä. Esimerkiksi $C_6H_8O_5$:ttä tulisi laskelmien mukaan muodostua enemmän kuin muita hapettuneempia $C_6H_8O_x$ -yhdisteitä (Hytinen ym., 2015), mutta tätä ei havaita mittauksissa. Tuloksia on siis tulkittava kriittisesti, ja huomioitava että toiset yhdisteet sitoutuvat reagenssi-ioneihin toisia paremmin, ja ovat näin ollen paremmin edustettuina mittauksissa. Hytinen ym. (2015) mukaan yhdisteen sitoutumista varaaajaniin mm. heikentää hiiliatomien välinen kaksoissidos ($C=C$), ja sen sijaan OOH-ryhmät ja korkea lukumäärä happiatomeja tehostaa sitoutumista.

4.2 Typpioksidin lisäyksen vaikutus havaittuihin tuotteisiin

Tässä osiossa tarkastellaan, miten kammioon lisätyt typen oksidit vaikuttivat HOM-tuotteiden signaaleihin. Siemenkokeiden aikaiset mittaukset on jätetty pois, jotta tuloksissa voidaan keskittyä vain NO_x :in aiheuttamiin muutoksiin. Typen oksidit ovat tärkeä osa ilmakehän kemiaa, joten on tärkeää tuntea niiden vaikutus muodostuviin HOM-yhdisteisiin. Näin voidaan ymmärtää niiden vaikutus yhdisteiden haihtuvuuteen, ja lopulta sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostukseen.

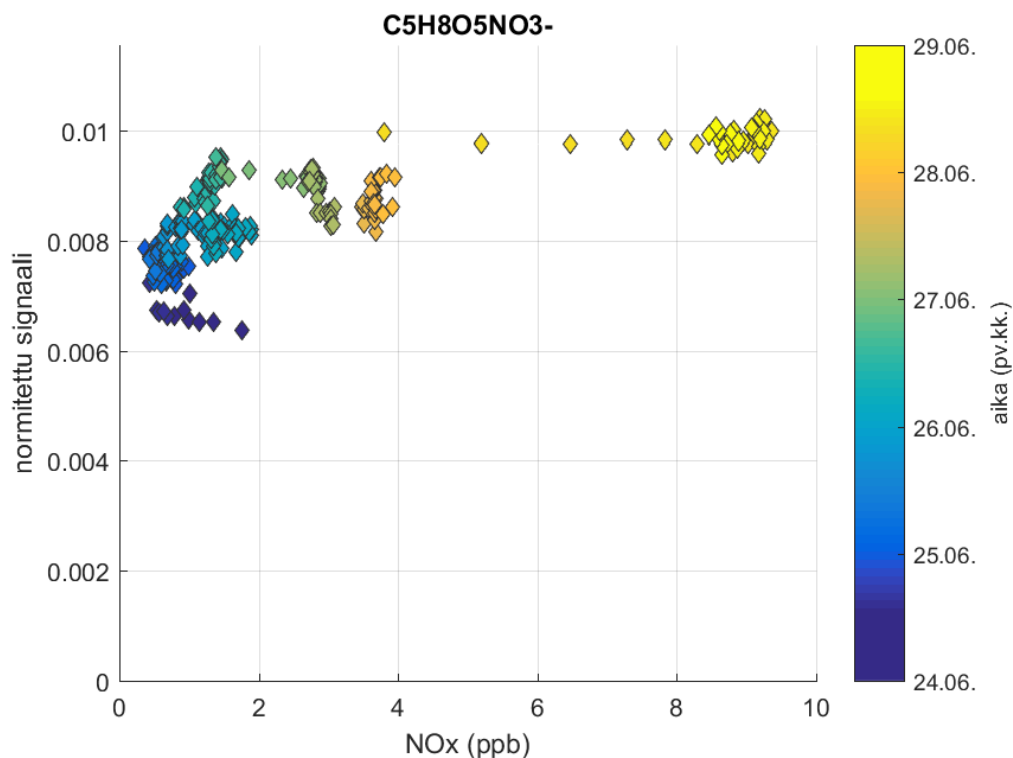
Eri NO_x -yhdisteiden pitoisuuksia ei tässä työssä ole eritelty erikseen. Muun muassa NO-pitoisuus on suurimman osan ajasta niin alhainen, että se on alle laitteiston havaintoherkkyyksirajan. On hyvä kuitenkin muistaa, että typen oksideista juuri NO-radikaalilla on huomattavin vaikutus RO_2 -kemiaan (ks. luku 2.2.1). Kammioon syötetty typpimonoksidi muuttuu kuitenkin nopeasti muiksi NO_x -radikaaleiksi, eikä kammiossa ole esimerkiksi

valoa joka voisi näitä fotokemiallisesti hajottaa. On siis hyvä pitää mielessä, että vaikka tästedes puhutaan lähes yksinomaan yleisesti NO_x -radikaaleista, vain pieni osa näistä havaituista typen oksideista on juuri RO_2 -kemialle tärkeimpiä NO -radikaaleja.

Ideaalisessa tapauksessa NO_x -pitoisuus kävisi mittausjakson aikana välillä nollassa. Tässä tapauksessa se ei kuitenkaan pidä täysin paikkansa, vaan kammiossa on jatkuvasti jonkinlaista pientä NO_x -jäämää. Sen takia vertailukohtana käytetäänkin tilannetta jossa NO_x -pitoisuus on alle 1 ppb, jolloin peroksidiradikaalien reaktiot NO_x -radikaalien kanssa ovat melko mitättömiä.

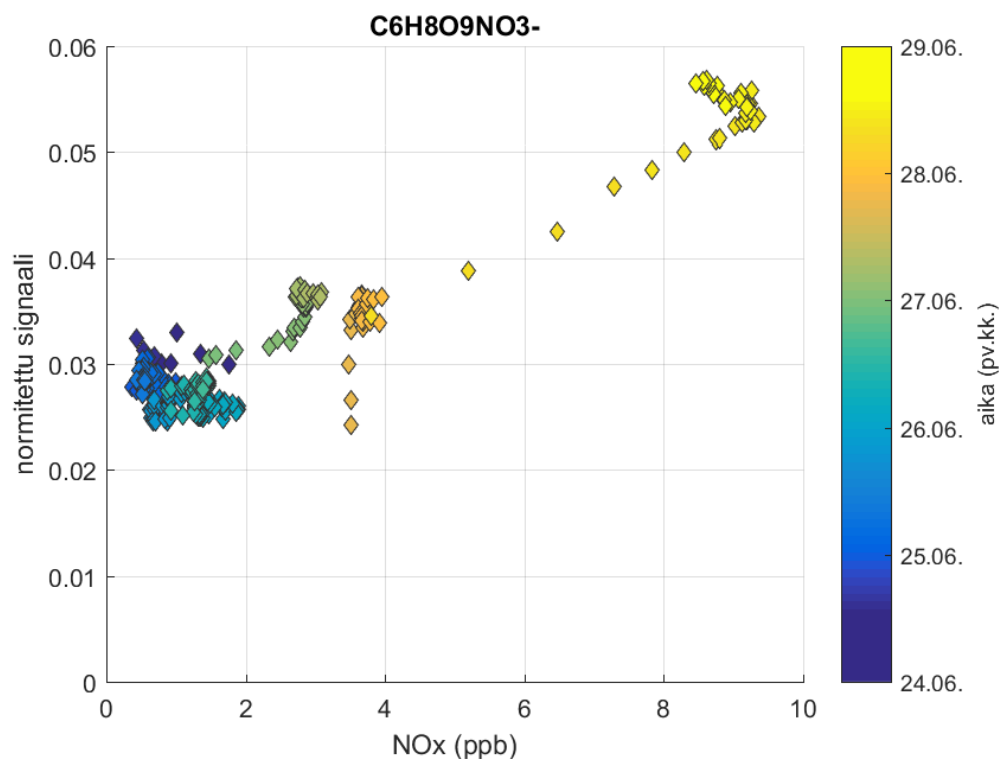
Ensimmäiseksi tarkastelun kohteena ovat monomeerisignaalien muutokset. Kuvissa 8 ja 9 on esitetty esimerkkeinä kaksi NO_x -pitoisuuden funktiona kasvavaa monomeerisignaalia. NO_x -pitoisuuden kasvaessa $\text{RO}_2 + \text{NO}_x$ -reaktiot lisääntyvät $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ -reaktioiden kustannuksella. Kun molemmissa näistä muodostuu monomeereiksi terminoituvia radikaaleja, riippuu NO_x :in kokonaisvaikutus monomeerisignaaliin siis siitä, kumman reaktion seurauksena näitä radikaaleja muodostuu tehokkaammin. Eli esimerkiksi niiden monien monomeerisignaalien tapauksessa jotka lisääntyvät NO_x :in funktiona, muodostuu kyseisiä monomeerejä enemmän typpireaktioiden kuin peroksidiradikaalien keskinäisten reaktioiden seurauksena. Myöhemmästä yhteenvetokuvasta 15 nähdään, että vaikka suurin osa monomeerisignaaleista tällä tavoin kasvaakin NO_x -pitoisuuden funktiona, myös joidenkin monomeerien signaalit pienenevät jossain määrin, ja tällöin luonnollisesti päinvastainen pitää paikkansa.

Kuvassa 8 esitettyä $C_5H_8O_5$ -molekyyliä voi muodostua usean eri reaktio-sarjan kautta (ks. luku 2.2). NO_x -pitoisuuden kasvaessa, yhä suurempi osa täksi yhdisteeksi terminoituvista radikaaleista on kuitenkin peräisin $RO_2 + NO$ -reaktioissa muodostuneista alkoksiradikaaleista, ja siksi signaalin havaitaankin kasvavan. Kuten kuvasta näkyy yhdisteen signaali kasvaa merkittävimmin alun pienestä NO_x -pitoisuuden kasvusta. Signaalilla on tosin myös suuri hajonta pienillä NO_x -lukemilla. Melko nopeasti kun NO_x -pitoisuus kasvaa edelleen, lisäyksillä ei ole enää juurikaan vaikutusta, vaan arvo vakiintuu lähes samoihin lukemiin. Signaalin suhde NO_x :iin muistuttaa näin logaritmifunktiota.



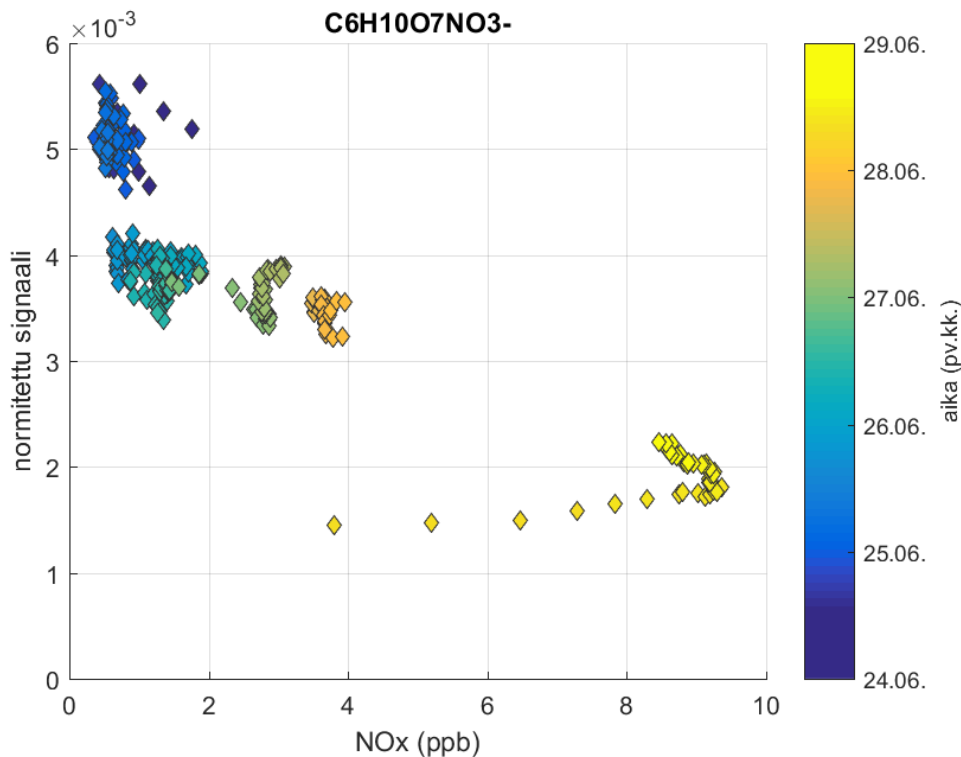
Kuva 8: Typen oksidien funktiona lisääntyvä normitettu $C_5H_8O_5$ -monomeerisignaali. Väritys kuvaa kunkin mittauksen ajankohtaa.

Kuvassa 9 esitetyn $C_6H_8O_9$:n signaali sen sijaan kasvaa varsin lineaarisesti NO_x :in funktiona. Tämä yhdiste on mahdollisesti syntynyt esimerkiksi $C_6H_9O_{10}$ -radikaalin OH-terminaatioreaktiossa. Tätä yhdistettä muodostuu selkeästi enemmän NO_x -reaktioiden kuin $RO_2 + RO_2$ -reaktioiden seurauksena, sillä signaali suurin piirtein kaksinkertaistuu kun NO_x -pitoisuus nousee alle 1 ppb:stä yli yhdeksään.



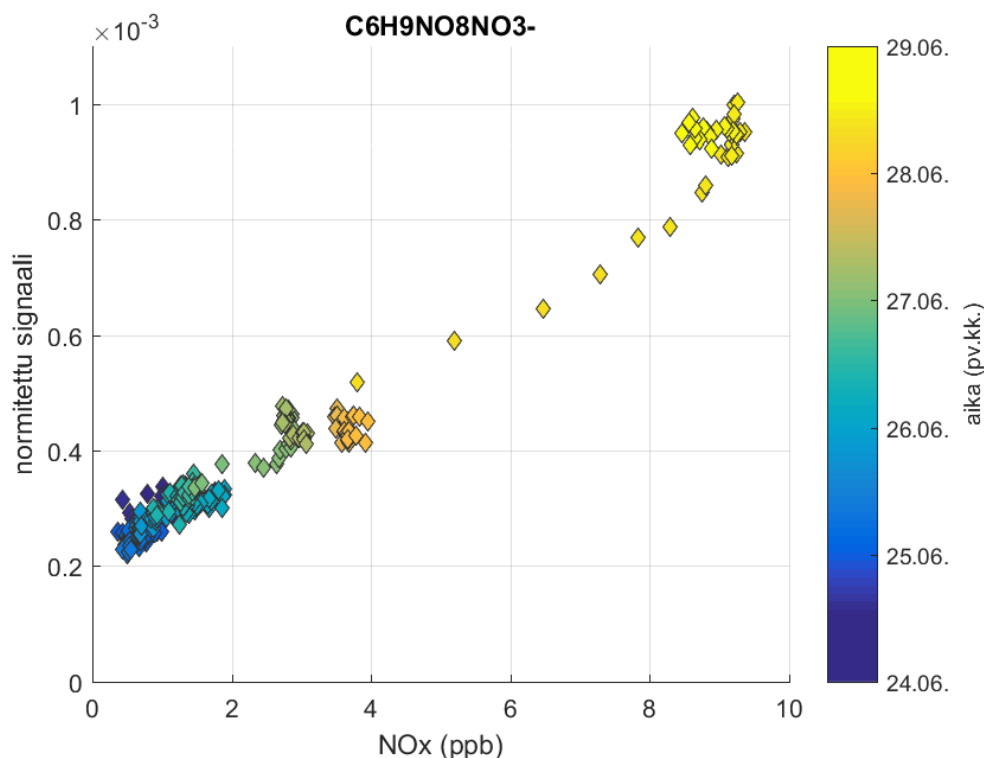
Kuva 9: Lineaarisesti NO_x :in lisääntyessä kasvava $C_6H_8O_9$ -monomeerisignaali.

Yksi monomeereista, jonka signaalin heikkeneminen NO_x :in funktiona on helposti selitettävissä on kuvassa 10 esitetty $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$. Koska yhdisteen vetyluku on suurempi kuin syklohekseenin otsonolyysin alkuperäisillä radikaaleilla ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_x$), muodostuu tätä yhdistettä muun muassa bimolekyläarisessä terminaatioreaktiossa joko toisen RO_2 - tai HO_2 -radikaalin kanssa. Kuten teoriaosuudessa esitettiin, NO_x kuluttaa HO_2 -radikaaleja erityisesti reaktiossa $\text{HO}_2 + \text{NO}$. Näin ollen korkean NO_x -pitoisuuden tapauksessa NO -radikaali kuluttaa HO_2 -radikaaleja, niin että niitä ei jää enää samalla tavoin jäljelle reagoimaan RO_2 -radikaalien kanssa. Tämän lisäksi korkea NO_x -pitoisuus vähentää suhteessa myös $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ -reaktioita ja osa $\text{RO}_2 + \text{NO}$ -reaktioista toimii myös nieluna RO_2 -radikaaleille muodostaen organonitratteja. Näiden tekijöiden yhteisvaikutuksesta 10:n vedyn yhdisteiden signaalit (kuten tämä $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$) heikkenevät NO_x -pitoisuuden kasvaessa.



Kuva 10: NO_x :in funktiona pienenevä $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ -monomeerisignaali.

Valtaosa organonitraateista lisääntyy varsin lineaarisesti NO_x -pitoisuuden funktiona. Tästä esimerkkinä on kuvassa 11 esitetty $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_8$, jonka signaali lähes viisinkertaistuu NO_x -pitoisuuden noustessa erittäin pienestä alle 1 ppb:n pitoisuudesta yli yhdeksän ppb:n lukemiin.

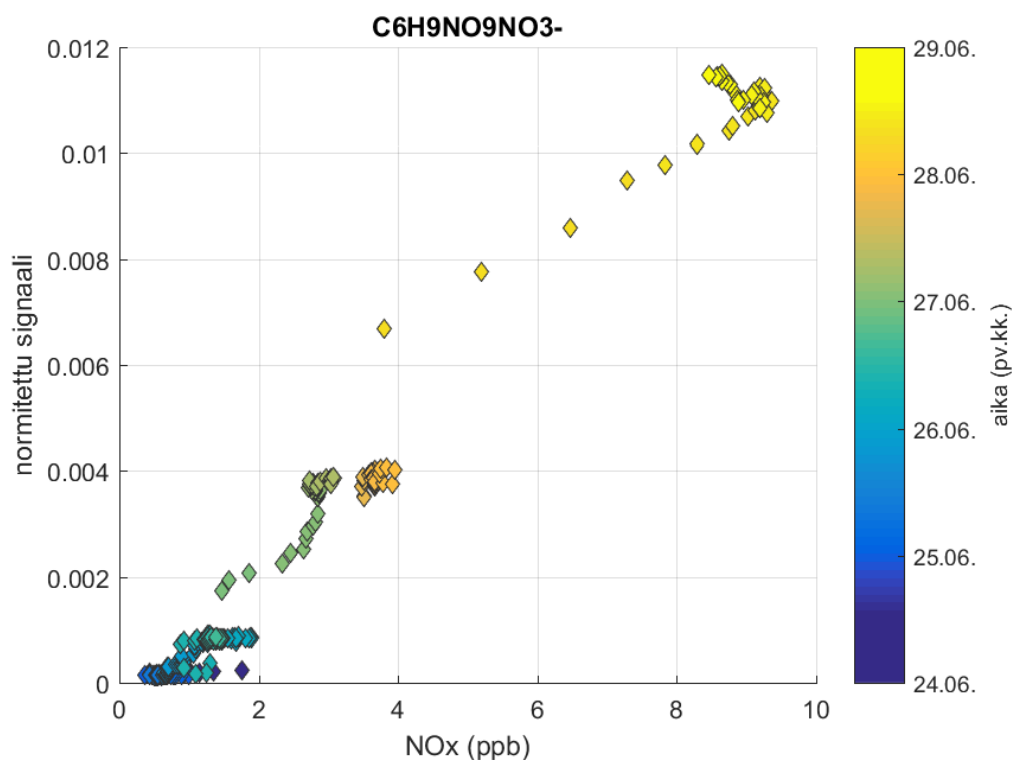


Kuva 11: Lineaarisesti NO_x -yhdisteiden funktiona lisääntyvän $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_8$ -organonitraatin signaali.

Havainnot vastaavat hyvin aiemmin esiteltyä teoriaa. Organonitraattien muodostus kasvaa, kun reaktiot NO_x -yhdisteiden kanssa lisääntyvät pitoisuuden kasvun myötä. Havaittu signaali on aina isomeerien summa, ja niin tälläkin yhdisteellä on useita mahdollisia muodostumisreittejä. Koska tässä $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_8$ -organonitraatissa on parillinen määrä happiatomeja, voi sitä muodostua esimerkiksi $\text{RO}_2 + \text{NO}_2$ -reaktion peroksinitraattina, NO_3 -hapetuksessa alkunsa saaneen tuotteen terminoitumisesta tai alkoksiradikaalista muodostuneen peroksiradikaalin NO -reaktiossa. RO_2NO_2 -

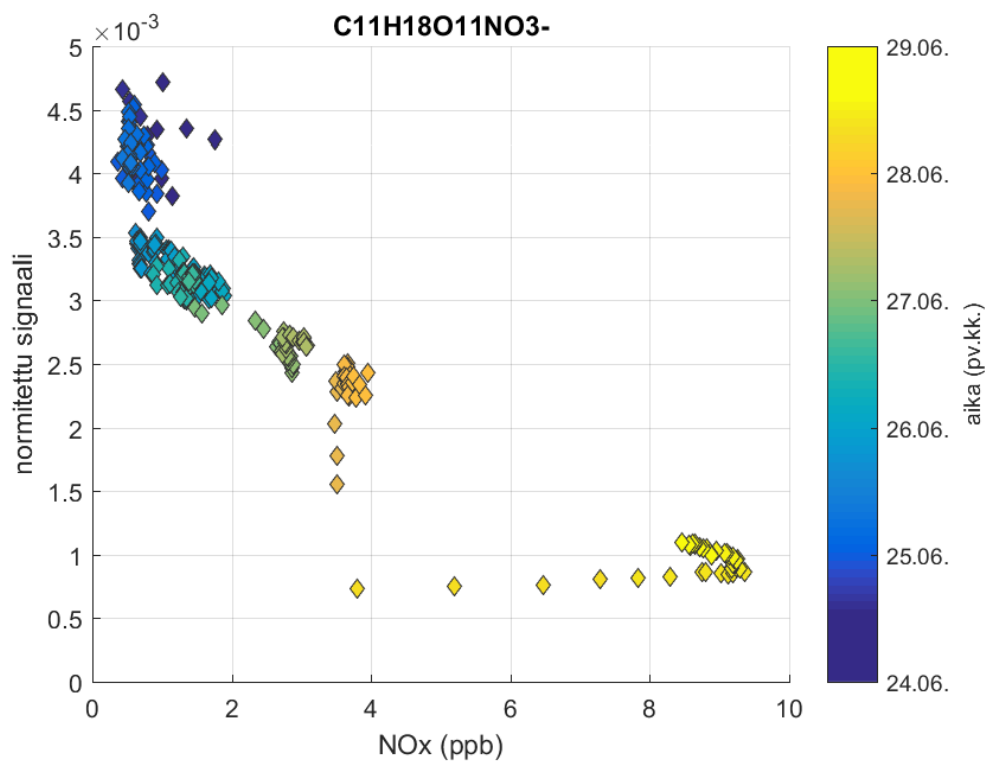
peroksinitraatit ovat tosin niin epävakaita, että niiden havaitseminen on epätodennäköistä. Signaali on joka tapauksessa varsin pieni, joten on mahdollista todeta että ainakaan NO_3 -hapetuksesta ei ole näillä pitoisuuksilla kilpailemaan syklohekseenin otsonihapetuksen kanssa.

Tätä voidaan nyt verrata kuvassa 12 esitettyyn parittoman happiluvun yhdisteeseen, eli todennäköisesti NO-radikaalireaktiossa muodostuneeseen RONO_2 -organonitraattiin. Tämän signaali on moninkertainen edelliseen verrattuna. Tulokset siis vastaavat hyvin esitettyä teoriaa, jossa NO-reaktiot ovat organonitraattien pääasiallinen tuottaja tässä systeemissä. Näitä tuloskuvia täytyy tosin verrata kriittisesti, sillä organonitraattien signaaleilla on taustan vuoksi eri lähtötasot.



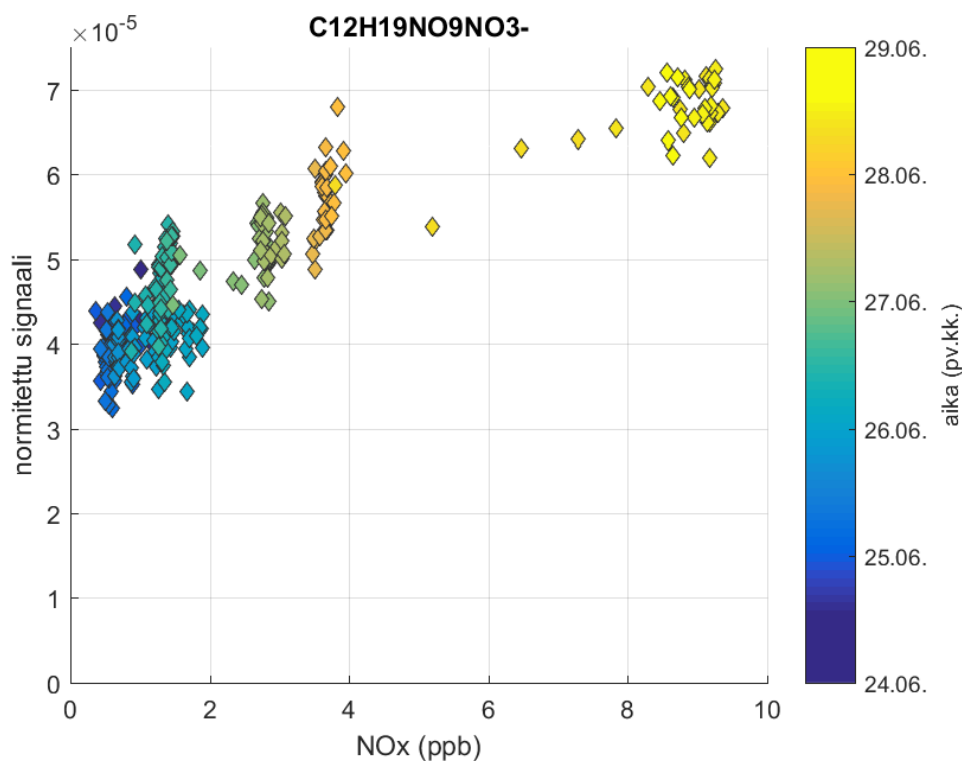
Kuva 12: Lineaarisesti NO_x -yhdisteiden funktiona lisääntyvä RONO_2 -organonitraatin $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_9$ signaali.

Kuvassa 13 esitetty dimeerisignaali pienenee NO_x :n kasvaessa, mikä vastaa myös hyvin teoriaa. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ -signaali pienenee kun yhä suurempi osa radikaaleista reagoi saatavilla olevien NO_x -yhdisteiden kanssa sen sijaan että ne muodostaisivat dimeerejä keskenään.



Kuva 13: NO_x :in funktiona vähenevä $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ -dimeerin signaali

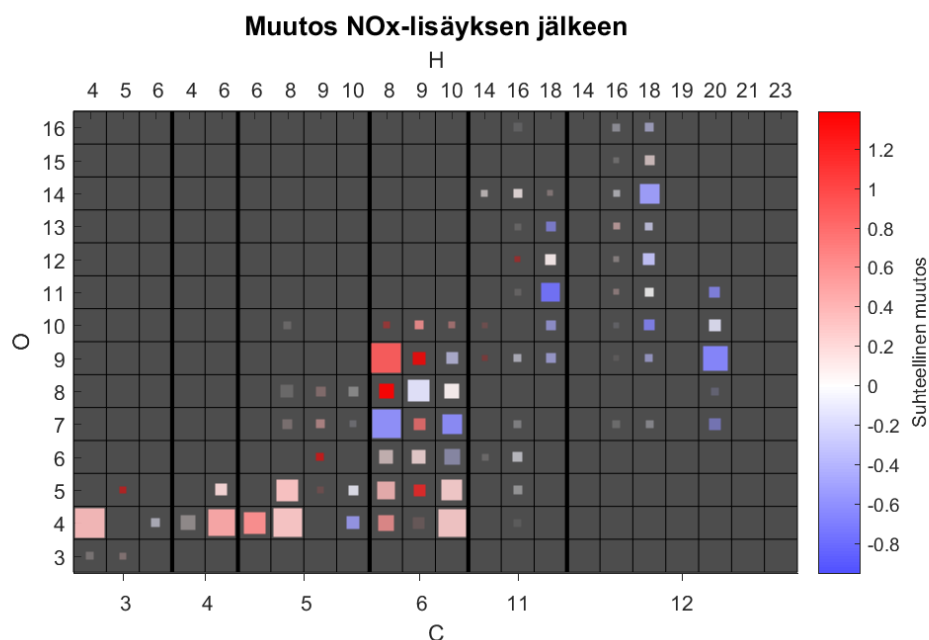
Kuvassa 14 on esitetty $C_{12}H_{19}NO_9$ -nitraattidimeerin signaali. Signaali on kokonaisuudessaan melko pieni mutta kasvaa selkeästi NO_x :in funktiona. Tämä dimeerituote on syntynyt NO_3 :n hapettaman yhden typpiätomia sisältävän peroksisiradikaalin ja tavallisen peroksisiradikaalin reaktiossa, esimerkiksi reaktiossa $C_6H_{10}NO_5 + C_6H_9O_6$ (ks. (R9)). Näin sen havaitseminen vahvistaa, että NO_3 tosiaan otsonin lisäksi hapettaa osan kammiossa olevasta sykloheksenistä. Myös tällä yhdisteellä vaikuttaa olevan hieman epälineaarinen käyttäytyminen NO_x :in suhteen. Hajontakin on melko suurta, mutta se voi olla osittain myös seurausta pienen signaalin epäedullisesta signaali-kohinasuhteesta.



Kuva 14: NO_x :in funktiona lisääntyvä $C_{12}H_{19}NO_9$ -nitraattidimeerin signaali.

Koska yksittäisten yhdisteiden tarkastelu on työlästä, antaa seuraava kuva (15) kokonaiskatsauksen NO_x -lisäyksen aiheuttamiin muutoksiin. Kuvattuna ovat (typettömät) monomeeri- ja dimeerisignaalit ja joitakin havaituimpia radikaaleja. Mitä himmeämmin yhdisteen merkki on väritetty, sitä heikommin

sovitettu piikki on sopinut spektriin (ks. luku 3.2.2) jolloin yhdisteen identifioinnin oikeellisuus on kyseenalaisempi. Merkkien koko sen sijaan vastaa signaalin keskimääräistä voimakkuutta alle 1:n ppb:n NO_x-pitoisuuden tilanteessa. Väritys kuvastaa signaalin muutosta alle 1:n ppb:n NO_x-pitoisuudesta noin 9:n ppb:n pitoisuuteen, suhteessa alkuperäiseen alle 1:n ppb:n signaaliin. Matemaattisesti tämä voidaan ilmaista $(S_{[NO_x] \approx 9} - S_{[NO_x] < 1}) / S_{[NO_x] < 1}$, missä "S" kuvaa signaalia. Näin ollen, jos signaalin suhteellinen muutos on 1, on muutos yhtä suuri kuin pienen NO_x-pitoisuuden signaali, joten signaali on tällöin kaksinkertaistunut.



Kuva 15: Monomeeri- ja dimeerisignaalin suhteellinen muutos NO_x-pitoisuuden kasvaessa alle yhdestä miljardisosasta (ppb) yhdeksään kuvattuna ruutujen värityksellä. Kukin väriruutu vastaa yhtä yhdistettä, jonka hiililuku löytyy kuvan alaosasta, vetyluku kuvan yläosasta ja happiluku kuvan vasemmasta akselista. Ruutujen koko vastaa signaalin voimakkuutta vähäisen NO_x:n tilanteessa. Mitä himmeämpi ruudun väritys on, sitä pienempi on kyseisen yhdistepiikin FitFactor-arvo (ks. 3.2.2).

Valtaosa monomeerisignaaleista vastaa aiemmin esitettyjä tapauksia eli lisääntyy kun typen oksideja on enemmän saatavilla. Poikkeuksiakin tosin on, $C_6H_{10}O_x$ -yhdisteiden väheneminen on käyty läpi jo aikaisemmin. Tosin vähähappiset $C_6H_{10}O_{4-5}$ näyttävät tuntemattomasta syystä lisääntyvän aavistuksen. $C_6H_8O_7$ on sen sijaan suurehko monomeerisignaali joka näyttää vähenevän, eli ilmeisesti kahden peroksiradikaalin keskkiset reaktiot muodostavat näitä enemmän kuin reaktiot NO_x -yhdisteiden kanssa.

Jotta monomeerien signaalit voivat kasvaa, täytyy joko terminaatioreaktioissa tapahtuva muutoksia, tai monomeerituotteiksi terminoituvien radikaalien lisääntyä. $C_6H_9O_x$ -radikaaleista havaitaan signaalien kasvu. Se tosin rajoittuu pääasiassa parittoman happiluvun radikaaleihin. Tämä kuitenkin vastaa odotuksia, sillä lisääntyneiden NO_x -reaktioiden myötä erityisesti alkoksiradikaalireaktioista muodostuneiden parittoman hapen peroksiradikaalien voidaan odottaa runsastuvan.

Joidenkin pienien C_3 - ja C_4 -yhdisteiden signaalien havaitaan myös kasvavan, mikä viittaa siihen että yhdisteiden hajoaminen tällaisiin osiin lisääntyy tai NO_x :illa on jokin muu vastaava vaikutus esimerkiksi seinämäreaktioihin.

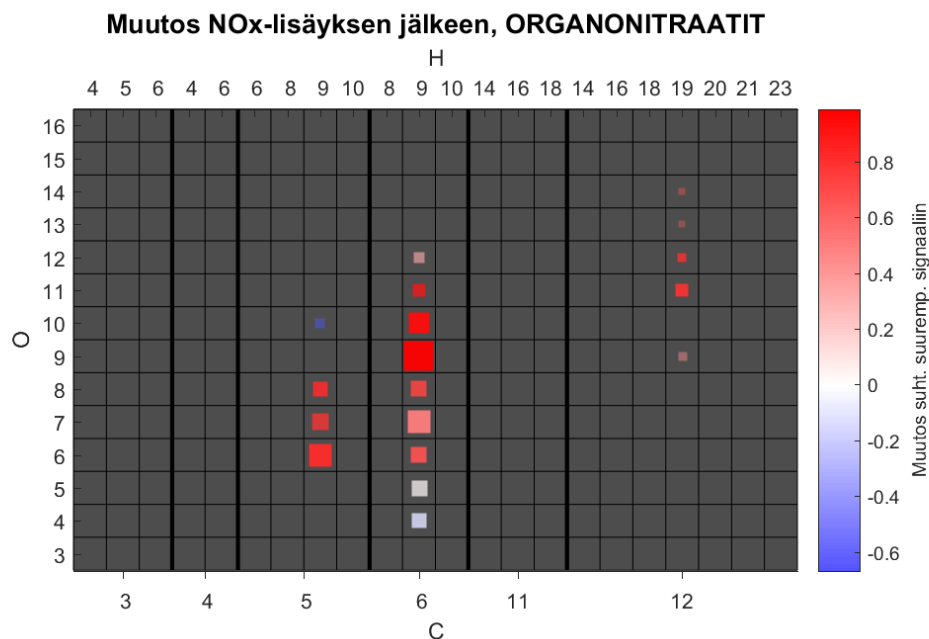
Dimeerisignaalit vastaavat hyvin odotuksia ja suurimman osan niistä havaitaan pienenevän. Osa signaaleista näyttää tosin säilyvän likimäärin samansuuruisena.

Muutaman yhdisteen signaalista havaittiin poikkeuksellisen suuri suhteellinen kasvu. Jotta enemmistön signaaleista yksityiskohdat jäisivät näkyville, väriskaala on kuitenkin rajattu niin, että muutokset jotka poikkeavat mediaanista albsoluuttista keskipoikkeamaa (MAD) enemmän, on jätetty sen ulkopuolelle. Nämä yhdisteet ja vastaavat muutosten arvot ovat $C_3H_5O_5$: 4; $C_5H_9O_6$: 3,3; $C_6H_9O_9$: 2,7; $C_{11}H_{14}O_9$: 2,5; $C_{11}H_{16}O_{12}$: 4,4. Kuten kuvasta näkyy, nämä signaalit ovat melko pieniä eikä niiden sovitusta ole erityisen laadukas, joten ne voinee jättää huomiotta.

Kuvassa 16 on esitetty kaikkien sovitettujen nitraattiyhdisteepiikkien signaalit. Jokaisessa näistä yhdisteistä on siis myös yksi typpi-atomi (varaa-jainnissa olevan lisäksi). Väritys on erilainen kuin edellisessä kuvassa. Tässä organonitraattien signaalien muutosta on verrattu signaaliin korkean NO_x -pitoisuuden aikana $((S_{[NO_x] \approx 9} - S_{[NO_x] < 1}) / S_{[NO_x] \approx 9})$. Väritys siis kuvaa muutoksen osuutta signaalista kun NO_x -pitoisuus on kasvanut. Värityksen ollessa punainen signaali siis odotusten mukaisesti kasvaa. Valkoinen väri tarkoittaa että signaali säilyy taustan tasolla, ja sininen taas että signaali peräti pienee NO_x -pitoisuuden kasvaessa. Teoriassa muutoksen osuuden tulisi kaikille havaituille organonitraateille olla arvoltaan yksi, jos vertauksen kohteena oli-

si tilanne jolloin NO_x -pitoisuus olisi 0, sillä ympäristössä vailla typen oksideja ei organonitraatteja pitäisi muodostua lainkaan. Näissä mittauksissa on kuitenkin pieni NO_x -pitoisuus jatkuvasti ja vertailukohtana on siksi kaikki alle 1 ppb:n pitoisuuden mittaukset. Tämä vaikuttaa arvoihin jossain määrin. Tässä kuvassa ruutujen koko vastaa signaalin voimakkuutta korkean NO_x -pitoisuuden tilanteessa.

Organonitraatit toimivat täysin odotetusti, ja lisääntyvät kun NO_x -pitoisuus kasvaa. $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_{4-5}$ -yhdisteiden pitoisuus tosin näyttää säilyvän likimain taustan tasolla, joten näitä yhdisteitä ei ilmeisesti joko juurikaan muodostu NO_x -reaktioissa tai niitä ei vain havaita käytetyllä tekniikalla.



Kuva 16: Tässä väritys kuvaa organonitraattisignaalien muutoksen osuutta kokonaissignaalista NO_x -pitoisuuden kasvettua alle yhden miljardisosan (ppb) arvosta yhdeksään. Kuten edellisessä kuvassa, kukin väriruutu vastaa yhtä yhdistettä, mutta nyt jokaisesta löytyy myös yksi typpi-atomi. Ruutujen koko on myös tässä kuvassa määritelty eri tavalla, ja vastaa signaalin suuruutta kun NO_x -pitoisuus on n. 9 ppb. Värityksen himmeysaste vastaa samaa kuin edellisessäkin kuvassa.

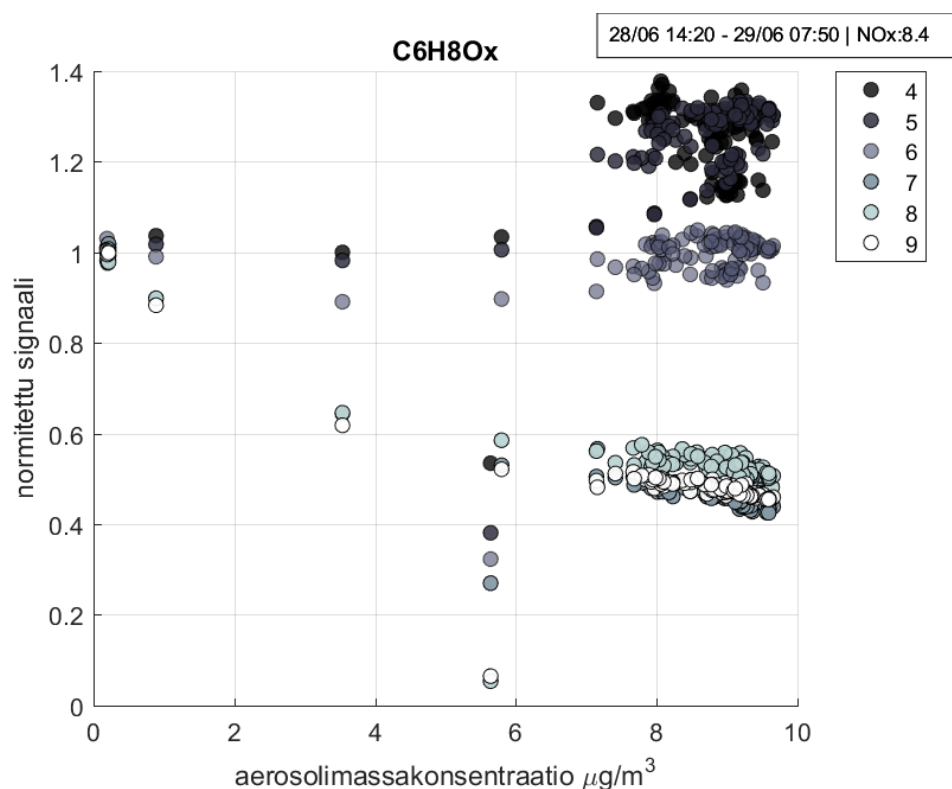
4.3 Tuotteiden kato hiukkasfaasiin

Siemenkokeiden avulla voidaan tarkastella yhdisteiden haihtuvuutta. Heikosti haihtuvien yhdisteiden supersaturaatio on suuri ennen siemenaerosolien syöttämistä kammioon. Näin kun hiukkasia sitten syötetään kammioon, höyrynpaine riittää tiivistämään - ja mahdollisessa tasapainotilassa myös ylläpitämään tiivistyneenä - suuren määrän yhdistettä hiukkaspinnoille. Alhaisen haihtuvuuden höyryjen pitoisuuksien havaitaan siis siemenkokeissa laskevan tehokkaasti. Korkean haihtuvuuden yhdisteet taas eivät juurikaan katoa hiukkaspinnoille, sillä vaikka niitä niille tiivistyisikin, haihtuvat ne käytännössä samantien takaisin.

Tässä osiossa tarkastellaan ammoniumbisulfaattihiukkasilla tehtyä siemenkoetta. Kyseinen koe on mittauksen viimeinen (ks. kuva 4), joka suoritettiin mittauskampanjassa 28.6. kello 15 alkaen. Myös NO_x -pitoisuus oli tämän mittauksen aikana korkea, keskimäärin 8,4 ppb. Muissa mittauskampanjan aikana tehdyissä ammonium- ja ammoniumbisulfaattikokeissa (ks. kuva 4), yhtä selkeää hiukkasten pinnoille tapahtuvaa tiivistymistä ei havaittu, mikä johtunee siitä että hiukkasia syötettiin kammioon tällöin huomattavasti vähemmän.

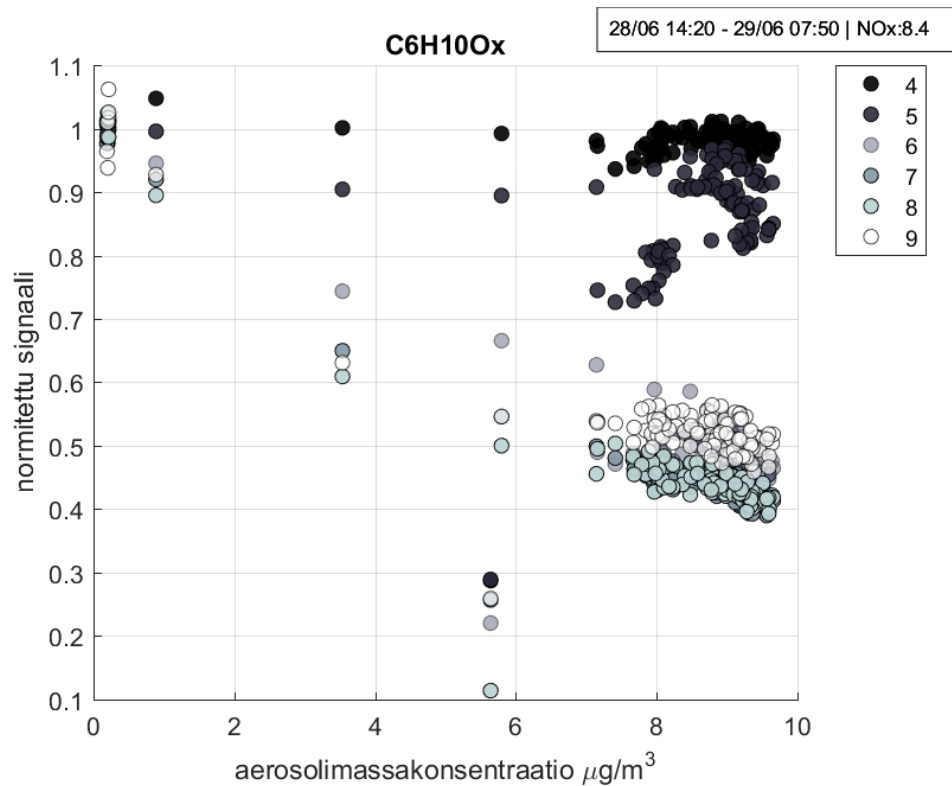
Kuvissa 17, 18 ja 19 on esimerkkeinä eri happiluvullisten $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_x$ -, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_x$ - ja $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_x$ -yhdisteiden signaalit aerosolihiukkasten massakonsentraation funktiona. Ne on normitettu siten, että signaali ennen siemenkoetta on arvoltaan 1. Y-akselin arvo tarkoittaa siis käytännössä signaalin jäljellä olevaa osuutta. Näin on helppo nähdä signaalin suhteellinen muutos siemenaerosolin lisäyksen myötä. Kammioon syötetyt siemenaerosolihiukkaset olivat saman kokoisia (monodispersio), joten hiukkasten massakonsentraatio kuvaa myös kvalitatiivisesti kammiossa olevan hiukkaspinta-alan määrää.

Kuvista nähdään että suurin osa haivaittujen yhdisteiden signaaleista pienenee, kun hiukkasten määrä kammiossa kasvaa. Näiden yhdisteiden haihtuvuudet ovat siis tarpeeksi alhaisia, jotta ne voivat tiivistyä hiukkaspinnoille. Molekyylit ovat selkeästi myös taipuvaisempia tiivistymään kun niissä on enemmän happea. Kaikki signaalit eivät kuitenkaan pienene, vaan kuvassa 17 $C_6H_8O_6$ ei näytä juurikaan reagoivan hiukkasten lisäämiseen, ja $C_6H_8O_{4-5}$ -yhdisteet peräti lisääntyvät. Nämä ovat siis niin haihtuvia yhdisteitä, että eivät katoa hiukkasfaasiin. Kahdelle kasvavalle signaalille ei tosin ole varsinaista selitystä. On mahdollista että yhdisteet eivät olleet alun alkaenkaan tasapainotilassa, tai että niiden lähteissä tai nieluissa tapahtuu jokin tuntematon muutos.



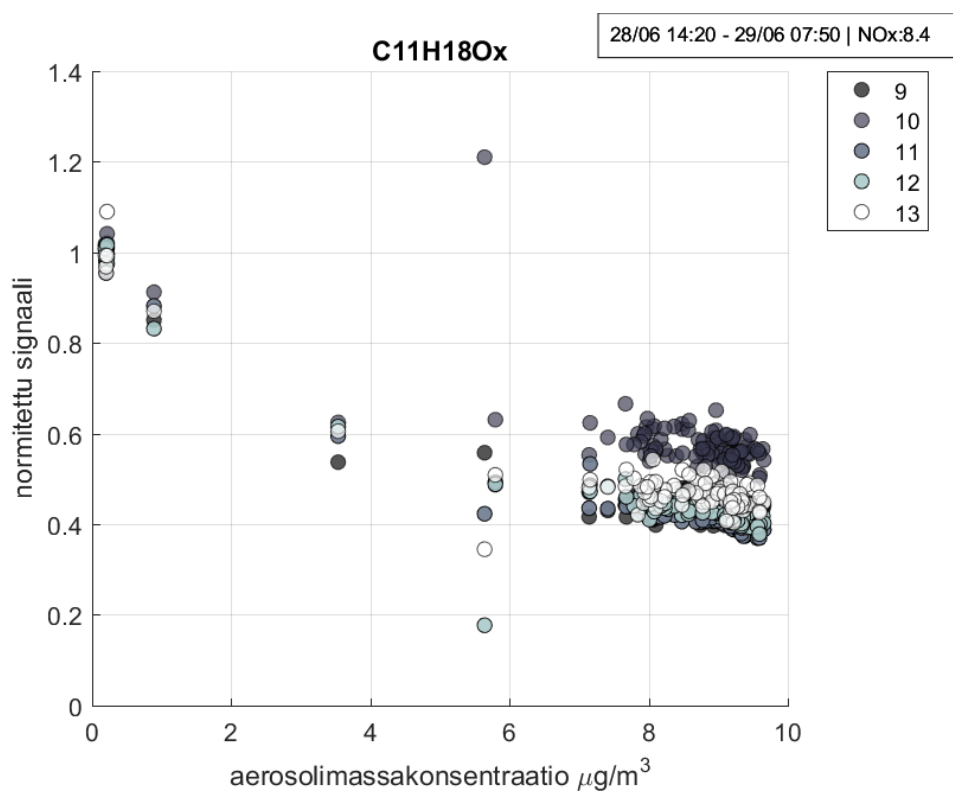
Kuva 17: $C_6H_8O_x$ -signaalit aerosolimassapitoisuuden funktiona. Väritys kuvaa yhdisteiden happilukua. Myös näissä FitFactor on huomioitu niin, että suuremman FitFactor-arvon yhdisteiden ympyröiden väritys on kirkkaampi.

Kuvan 18 kahdella vedyllä suuremmat yhdisteet tiivistyvät tehokkaammin jo pienemmillä happimäärillä, kuin kuvassa 17 esitetyt pienemmän massan omaavat yhdisteet. Ero näkyy selkeimmin jos vertaillaan muutamaa yhdisteistä vähiten hapettunutta, mutta myös hapettuneimpia molekyylejä näyttää kuvassa 18 olevan lopulta hieman pienempi osuus jäljellä.



Kuva 18: C₆H₁₀O_x-signaalit aerosolimassapitoisuuden funktiona. Väritys on sama kuin edellisessä kuvassa.

Kuvassa 19 esitetyt dimeerit ovat kaikki varsin heikosti haihtuvia, sillä ne katoavat hiukkasille tehokkaasti. Happiluvun suhde molekyylin kokoon ja esimerkiksi sen hiileen määrään on näissä kuitenkin pienempi kuin aiempien monomeerien tapauksessa. Tässä $C_{11}H_{18}O_{13}$ sekä edellisessä kuvassa $C_6H_{10}O_9$ näyttävät olevan haihtuvampia kuin kaksi happiluvultaan pienempää vastaavaa yhdistettä. Tämä on kuitenkin todennäköisesti vain artefakti, ja johtuu jostakin muusta spektrin piikillä olevasta taustasta. Näiden FitFactor-arvohan onkin varsin pieni, ja siksi niiden ympyrätkin on kuvissa väriltään varsin himmeitä.

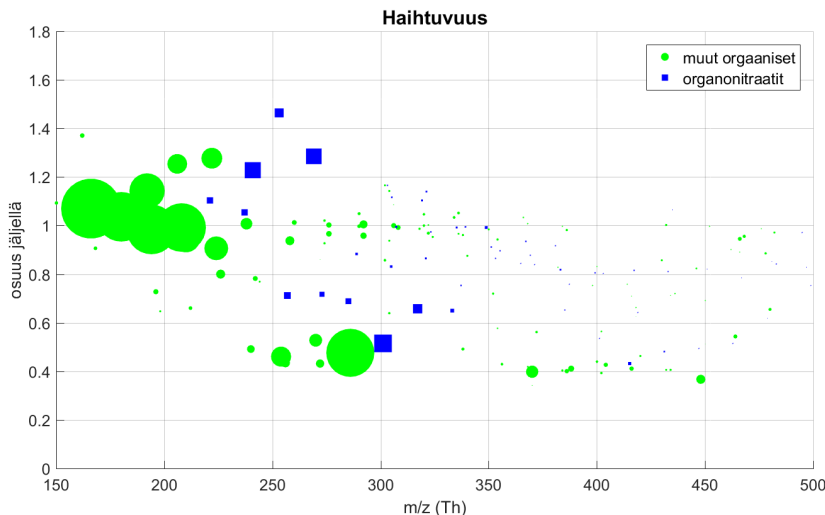


Kuva 19: $C_{11}H_{18}O_x$ -signaalit aerosolimassapitoisuuden funktiona. Väritys kuvaa yhdisteiden happilukua, mutta ei vastaa edellisten kuvien arvoja.

4.4 Haihtuvuus

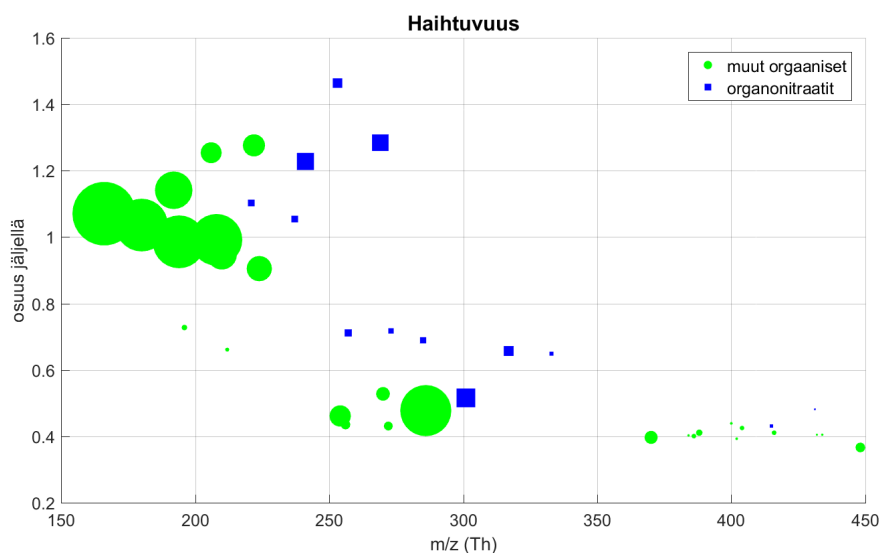
Tässä osiossa syvennyttään tuotteiden haihtuvuuteen tarkemmin. Myös tämän luvun analyysi on tehty viimeisestä siemenkokeesta. Kullekin tuotteelle on laskettu keskimääräinen havaitusta signaalista jäljelle jäänyt osuus kun siemenaerosolin pitoisuus on suurinpiirein $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($[8.5-9.5[\mu\text{g}/\text{m}^3$) verrattuna tilanteeseen ennen siemenkokeen alkua. Nämä on esitetty massa-akselia vasten kuvissa 20-25. Mitä suurempi osuus signaalista jää jäljelle, sitä haihtuvampi yhdiste on, eli sitä huonommin se tiivistyy siemenaerosolin pinnoille. X-akseli on tarkalleen ottaen massa-varaussuhde (m/z , yksikkö: Thompson), mutta vastaa massoja sillä kaikki yhdisteet omaavat pelkän yksikkövarauksen. Kaikissa yhdisteissä on mukana myös varaaajioni NO_3^- (m/z : n. 62 Th).

Kuvassa 20 on kuvattuna kaikki spektriin sovitettut kammion reaktioissa muodostuvat tuotteet. Organonitraatit on kuvattu sinisin ruuduin ja muut orgaaniset yhdisteet vihrein ympyröin. Tästä tulee esille piikkisovituksien suodatuksen hyödyllisyys. Kuva on nimittäin melko kohinainen, mikä vaikeuttaa tulkintojen tekemistä.



Kuva 20: Organonitraattien (sininen) ja typettömien yhdisteiden (vihreä) haihtuvuus. X-akselilla on yhdisteiden massa(-varaussuhde) ja y-akselilla signaalin suhde signaaliin ennen siemenkoetta. Kuvassa on kaikki analyysissä spektriin sovitettut tuotteet. Merkkien pinta-alat vastaavat kunkin signaalin voimakkuutta.

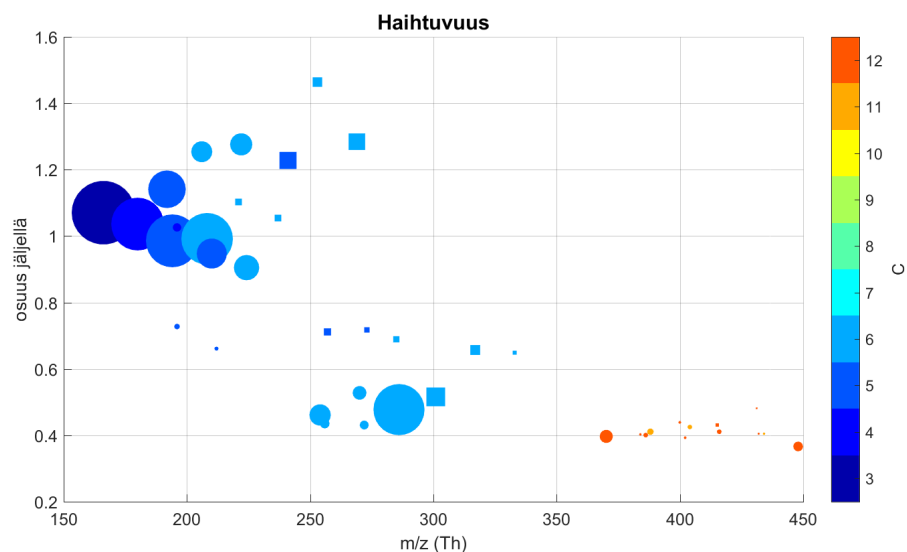
Kuva 21 on muuten kuvaa 20 vastaava, mutta siinä on nähtävissä vain yhdisteet, joille aiemmin esitetty FitFactor on vähintään 0,7; eli spektristä selittämättömäksi jäänyt osuus (residuaali) on näiden yhdisteipiikkien kohdalla enintään 30 prosenttia kunkin sovitetun piikin koosta. Samanlaista suodatus on käytetty myös kuvissa 22-25. Tästä nähdään selkeästi, että suuremmat molekyylit ovat heikommin haihtuvia. Haihtuvuus heikkenee voimakkaasti massavälillä 200-300 Th. Tätä suurempien heikosti haihtuvien yhdisteiden jäljelle jäävä osuus vakiintuu arvoon 0,4. Yhdisteet joiden arvo on suurempi kuin yksi, ovat sen sijaan todennäköisesti erittäin haihtuvia yhdisteitä, joiden kasvaneen signaalin selittää jostain syystä lisääntynyt nettovuo kaasufaasiin.



Kuva 21: Muuten sama kuin kuva 20, mutta yhdisteet joiden piikkisovitusten luotettavuutta kuvaava FitFactor on pienempi kuin 0,7 on jätetty pois.

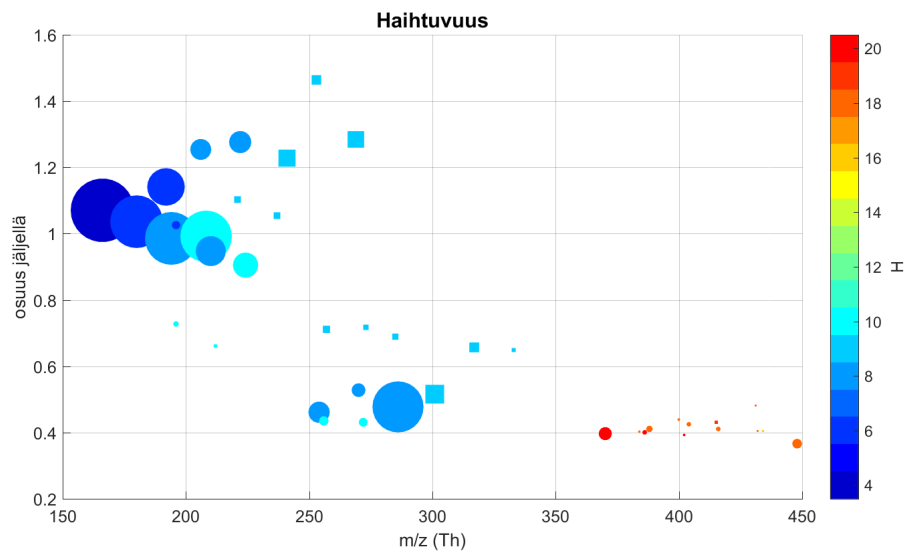
Kuvasta 21 on lisäksi helposti havaittavissa, että organonitraatit ovat haihtuvampia kuin muut lähimassaiset yhdisteet. Kun muiden orgaanisten tuotteiden haihtuvuus näyttää heikkenevän erityisesti massavälillä 225-250 Th, organonitraateilla sama tapahtuu vasta välillä 250-300 Th. Hyviä nitraattidimeerisignaaleja ei ole tarpeeksi, jotta voitaisiin aivan selkeästi nähdä kuinka tyyppi vaikuttaa suurempien yhdisteiden haihtuvuuteen, ja mihin arvoon suurten organonitraattien haihtuvuus lopulta vakiintuu.

Kuvassa 22 väritys perustuu yhdisteen hiiliatomien lukumäärään. Haihtuvat yhdisteet joiden pitoisuus ei juurikaan laske siemen aerosolin lisäyksen myötä (arvo suurin piirtein 1) ovat kaikki monomeerejä. Siirros haihtuvista heikosti haihtuviin tapahtuu pääasiassa kuuden hiilen yhdisteiden välillä. Kaikista heikoimmin haihtuvat yhdisteet ovat yhdentoista ja kahdentoista hiiliatomin dimeerejä.



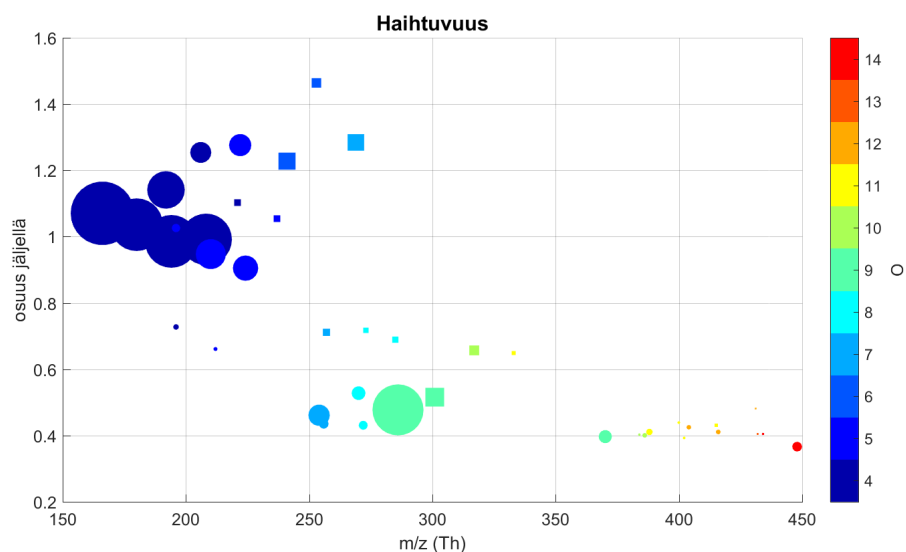
Kuva 22: Kuten edeltävä kuva, mutta väritys perustuu hiilen lukumäärään.

Kuvassa 23 väritys kuvaa sen sijaan yhdisteen vetylukua. Tämän lukumäärän ei nähdä tässä juurikaan korreloivan haihtuvuuden kanssa, joskin heikosti haihtuvissa suuremmissa dimeereissä on luonnollisesti myös enemmän vetyatomeja.



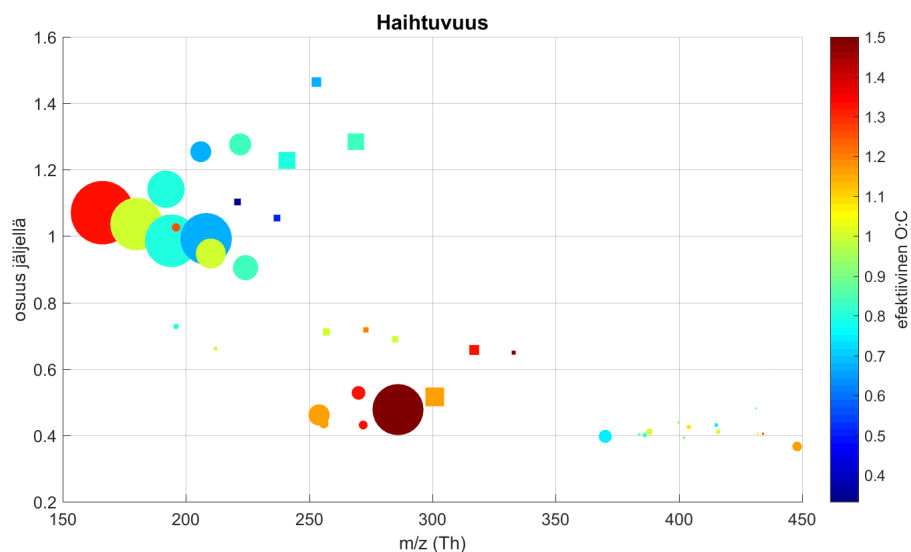
Kuva 23: Kuten edeltävä kuva, mutta väri kuvaa vedyn lukumäärää.

Seuraavassa kuvassa tarkastellaan tarkemmin hapen vaikutusta haihtuvuuteen. Kuvan 24 perusteella haihtuvuus antikorreloi erittäin selkeästi hapen kanssa. Mitä hapettuneempi yhdiste on kyseessä, sitä heikompi on sen haihtuvuus. Kun tätä kuvaa tarkastellaan yhdessä kuvan 22 kanssa havaitaan, että juuri hapen lukumäärä erottaa haihtuvat kuuden hiilen yhdisteet heikosti haihtuvista. Vedyn lukumäärän vaikutus näihin on sen sijaan ilmeisesti melko mitätön (kuva 23). Typettömistä yhdisteistä kaikki 7:n ja sitä suuremman happiluvun yhdisteet ovat varsin heikosti haihtuvia. Myös organonitraateilla haihtuvuus laskee huomattavasti suurin piirtein samoilla arvoilla, vaikka jääkin korkeammaksi kuin muilla yhdisteillä.



Kuva 24: Kuten edeltävä kuva, mutta väritetty happiluvun mukaan.

Seuraavaksi tarkastelun kohteena on ns. molekyylien hapetustila. Kuvassa 25 väritys perustuu efektiiviseen O:C-suhteeseen ($((O-2*N)/C)$), joka pyrkii huomioimaan myös typen vaikutuksen. Sen yhteys haihtuvuuteen ei kuitenkaan näytä olevan yhtä selkeä kuin pelkän happiluvun. Monomeerien haihtuvuuden kanssa se kuitenkin jotakuinkin antikorreloi, ja niiden haihtuvuus on heikkoa kun efektiivinen O:C on 1,1 tai suurempi. Dimeerien suhteellinen hapettuneisuus on sen sijaan taas alhaisempi, vaikka ne ovatkin heikosti haihtuvia. Niiden massa on sen verran suurempi, että se voi mahdollisesti jo itsessään johtaa alhaisempaan haihtuvuuteen.



Kuva 25: Kuten edeltävä kuva, mutta väritetty typen huomioivan ”efektiivisen” happi-hiilisuhteen mukaan

5 Johtopäätökset

Tämän työn tarkoituksena oli tarkastella syklohekseenin otsonolyysissä syntyviä tuotteita. Tarkoituksena oli erityisesti ymmärtää, mitkä ominaisuudet tekevät tuotteista heikommin haihtuvia, jolloin ne voivat osallistua pienten aerosolihiukkasten kasvuun. Lisäksi haluttiin selvittää kuinka typen oksidit vaikuttavat tähän kokonaisuuteen. Näihin haettiin vastausta kammio-mittauksista. Suurin piirtein 2 m^3 :n kokoiseen teflonkammioon syötettiin jatkuvasti syklohekseeniä ja otsonia. Haihtuvuuksien tarkastelemiseksi tehtiin siemenkokeita, ja NO_x :n kokonaisvaikutusten selvittämiseksi syötettiin kammioon välillä myös typpimonoksidia. Tässä opinnäytteessä tehty työ perustuu pääasiassa näissä kammio-mittauksissa mitatun CI-APi-TOF-datan prosessointiin ja analysointiin. Muu käytetty data oli jo valmiiksi prosessoitua.

Kampanja-aikana kammio-mittauksissa tapahtui joitakin katkoksia ja muutoksia, jonka seurauksena osioita kampanjasta piti jättää analyysin ulkopuolelle. Lisäksi vain viimeisessä ABS-siemenkokeessa olosuhteet olivat olleet riittävän stabiilit ja syötettyjen aerosolihiukkasten pitoisuus riittävä, jotta saatiin selkeä kuva niiden vaikutuksesta. Siksi tässä yhteydessä ei kyetty vertailemaan ammoniumsulfaattia ja -bisulfaattia siemenaerosoleina.

CI-APi-TOF-spektreihin sovitettiin TofTools-ohjelmistolla suuri määrä yhdistepiikkejä. Osa sovituksista ei kuitenkaan ollut laadultaan kovin hyviä. Jotta huonolaatuiset piikkisovitukset eivät häiritsisi johtopäätösten tekemistä, kehitettiin piikkisovituksia analysoiva koodi. Tämä koodi määrasikin FitFactor-arvon jokaiselle sovitukselle, ja tämän perusteella voitiin huonot sovitukset sulkea helposti analyysin ulkopuolelle ilman tarvetta käydä jokaista sovitusta läpi yksitellen. Tätä varten käytettiin tässä vain yhtä spektriä, mutta tulevaisuudessa voisi tarkkuuden parantamiseksi olla hyvä harkita myös useamman spektrin analysoimista ja keskiarvon ottamista.

Mittauksissa havaittiin laaja kirjo erilaisia odotetun kaltaisia yhdisteitä, jotka selittyivät varsin hyvin luvussa 2 esitetyillä reaktioilla. Aiempien syklisten orgaanisten yhdisteiden otsonohapetuksesta tehtyjen havaintojen tapaan (esim. Rissanen ym., 2014; Ehn ym., 2014), myös näissä tuloksissa havaittiin syklohekseenin otsonolyysissä muodostuvan tehokaasti hyvin hapettuneita tuotteita. Myös joitain tuntemattomiksi jäävissä reaktioissa muodostuneita yhdisteitä havaittiin suhteellisen suurissa määrin. Tekniikan rajoitteista johtuen havaitut tuotteet olivat silti vain pieni osa kammiossa todellisuudessa esiintyvistä yhdisteistä.

Typen oksidien lisäys johti $\text{RO}_2 + \text{NO}_x$ -reaktioihin $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ -

reaktioiden kustannuksella. Näin ollen suurin osa dimeerien signaaleista kääntyi NO-lisäyksen myötä laskuun. Osassa NO_x-reaktioista muodostui taas odotetusti organonitraatteja. Lisäksi suurin osa monomeerisignaaleista kasvoi, mikä voi olla seurausta NO-reaktioiden lisäämästä alkoksiradikaalikemiasta. NO-radikaalin aiheuttamat muutokset hapettimiin (vrt. reaktio (iii)), saattavat myös olla joidenkin hapettuneiden yhdisteiden signaalien kasvun taustalla.

Siemenkokeissa osa yhdisteistä tiivistyi aerosolin pinnalle tehokkaasti ja osa ei taas lainkaan. Tämän perusteella pystyttiin tekemään johtopäätöksiä yhdisteiden haihtuvuuksista. Yksi haihtuvuutta laskevista tekijöistä oli selkeästi massa. Suurimassaiset dimeerit olivat kaikki heikosti haihtuvia riippumatta niiden muista ominaisuuksista. Toinen oli happiatomien lukumäärä yhdisteessä. Hapen lukumäärän antikorreloi selkeästi haihtuvuuden kanssa, ja mitä suurempi oli yhdisteen happiluku, sitä heikompi oli sen haihtuvuus. Hapen absoluuttinen lukumäärä antikorreloi peräti paremmin kuin suhteellinen hapen määrä (efektiivinen O:C). Kolmas haihtuvuuteen vaikuttava havaittu tekijä oli yhdisteen ainesosat. Organonitratit olivat tulosten perusteella haihtuvampia kuin muut orgaaniset yhdisteet läheisillä massoilla. Typen läsnäolo teki siis molekyylistä haihtuvamman.

Syklohekseenin otsonolyysistä muodostuvat yhdisteet ovat siis kaiken kaikkiaan haihtuvampia silloin kun ympäristössä on myös typen oksideja. Sen lisäksi että peroksiradikaalien reaktioissa NO:n kanssa muodostuu suhteellisen haihtuvia organonitraatteja, lisääntyvät myös haihtuvammat monomeerit heikosti haihtuvien dimeerien kustannuksella. Koska muodostuvat yhdisteet ovat keskimäärin haihtuvampia, viittaa tämä siihen että NO_x-pitoisuuden ollessa korkealla, syklohekseenin hapettumistuotteet eivät kykene kasvattamaan aerosolihiukkasia yhtä tehokkaasti. Ilmakehässä tämä tarkoittaisi todennäköisesti heikompaan SOA-muodostusta vastaavista pienistä syklistä orgaanisista molekyyleistä silloin, kun ympäristössä on ilmansaasteena runsaasti typen oksideja.

Tässä tutkielmassa saatiin hyvä yleiskuva syklohekseenin hapetustuotteista ja niiden haihtuvuuteen vaikuttavista ominaisuuksista. Tutkimusksymyksiin saatiin siis vastattua onnistuneesti. Saadut tulokset voivat näin edistää ymmärrystä SOA:n muodostukseen kykenevistä orgaanisista yhdisteistä. Tämä on tärkeää, koska siten voidaan saada myös parempi käsitys ilmastollisesta takaisinkytkennästä, joka koituu ilmastomuutoksen aiheuttamista muutoksista kasvillisuuteen ja luonnollisiin VOC-päästöihin.

6 Kirjallisuutta

- Atkinson, R. (2007). Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method. *Atmospheric Environment*, 41(38):8468–8485. PT: J; NR: 92; TC: 94; J9: ATMOS ENVIRON; PG: 18; GA: 247SR; UT: WOS:000252101300006.
- Berndt, T., Richters, S., Kaethner, R., Voigtländer, J., Stratmann, F., Sipilä, M., Kulmala, M., ja Herrmann, H. (2015). Gas-phase ozonolysis of cycloalkenes: Formation of highly oxidized ro2 radicals and their reactions with no, no2, so2, and other ro2 radicals. *Journal of Physical Chemistry a*, 119(41):10336–10348. PT: J; NR: 51; TC: 22; J9: J PHYS CHEM A; PG: 13; GA: CT8LL; UT: WOS:000363068000009.
- Chung, S. ja Seinfeld, J. (2002). Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D19):4407. PT: J; NR: 150; TC: 440; J9: J GEOPHYS RES-ATMOS; PG: 33; GA: 635YT; UT: WOS:000180428300075.
- Chuong, B., Zhang, J., ja Donahue, N. (2004). Cycloalkene ozonolysis: Collisionally mediated mechanistic branching. *Journal of the American Chemical Society*, 126(39):12363–12373. PT: J; NR: 60; TC: 44; J9: J AM CHEM SOC; PG: 11; GA: 858VJ; UT: WOS:000224219900057.
- Crounse, J. D., Nielsen, L. B., Jorgensen, S., Kjærgaard, H. G., ja Wennberg, P. O. (2013). Autoxidation of organic compounds in the atmosphere. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(20):3513–3520. PT: J; NR: 57; TC: 134; J9: J PHYS CHEM LETT; PG: 8; GA: 240UZ; UT: WOS:000326124500024.
- Daumit, K. E., Kessler, S. H., ja Kroll, J. H. (2013). Average chemical properties and potential formation pathways of highly oxidized organic aerosol. *Faraday discussions*, 165:181–202. PT: J; NR: 67; TC: 18; J9: FARADAY DISCUSS; PG: 22; GA: 280ZF; UT: WOS:000329068600010.
- Donahue, N. M., Drozd, G. T., Epstein, S. A., Presto, A. A., ja Kroll, J. H. (2011a). Adventures in ozoneland: down the rabbit-hole. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(23):10848–10857. PT: J; NR: 51; TC: 80; J9: PHYS CHEM CHEM PHYS; PG: 10; GA: 770UE; UT: WOS:000291113200002.

- Donahue, N. M., Epstein, S. A., Pandis, S. N., ja Robinson, A. L. (2011b). A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(7):3303–3318. PT: J; NR: 83; TC: 184; J9: ATMOS CHEM PHYS; PG: 16; GA: 750LN; UT: WOS:000289548200018.
- Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurten, T., Nielsen, L. B., Jorgensen, S., Kjærgaard, H. G., Canagaratna, M., Maso, M. D., Berndt, T., Petäjä, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Wildt, J., ja Mentel, T. F. (2014). A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature*, 506(7489):476–+. PT: J; NR: 76; TC: 397; J9: NATURE; PG: 20; GA: AC0DN; UT: WOS:000332165100035.
- Goldstein, A. H. ja Galbally, I. E. (2007). Known and unexplored organic constituents in the earth’s atmosphere. *Environmental science & technology*, 41(5):1514–1521. PT: J; NR: 49; TC: 623; J9: ENVIRON SCI TECHNOL; PG: 8; GA: 139XZ; UT: WOS:000244467500012.
- Hyttinen, N., Kupiainen-Maatta, O., Rissanen, M. P., Muuronen, M., Ehn, M., ja Kurten, T. (2015). Modeling the charging of highly oxidized cyclohexene ozonolysis products using nitrate-based chemical ionization. *Journal of Physical Chemistry a*, 119(24):6339–6345. PT: J; NR: 24; TC: 17; J9: J PHYS CHEM A; PG: 7; GA: CL2DK; UT: WOS:000356753600022.
- IPCC (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK & New York, NY, USA.
- IPCC (2014). *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK & New York, NY, USA,.
- Janson, R., Rosman, K., Karlsson, A., ja Hansson, H. (2001). Biogenic emissions and gaseous precursors to forest aerosols. *Tellus Series B-Chemical*

- and Physical Meteorology*, 53(4):423–440. PT: J; NR: 52; TC: 73; J9: TELLUS B; PG: 18; GA: 474YA; UT: WOS:000171133400008.
- Jokinen, T., Berndt, T., Makkonen, R., Kerminen, V.-M., Junninen, H., Paasonen, P., Stratmann, F., Herrmann, H., Guenther, A. B., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Ehn, M., ja Sipilä, M. (2015). Production of extremely low volatile organic compounds from biogenic emissions: Measured yields and atmospheric implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(23):7123–7128. PT: J; NR: 47; TC: 81; J9: P NATL ACAD SCI USA; PG: 6; GA: CJ9LG; UT: WOS:000355823200028.
- Jokinen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Lonn, G., Hakala, J., Petäjä, T., Mauldin, R. L., Kulmala, M., ja Worsnop, D. R. (2012). Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using ci-api-tof. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9):4117–4125. PT: J; NR: 31; TC: 100; J9: ATMOS CHEM PHYS; PG: 9; GA: 942OT; UT: WOS:000304055600018.
- Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianinen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., ja Worsnop, D. R. (2010). A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(4):1039–1053. PT: J; NR: 50; TC: 157; J9: ATMOS MEAS TECH; PG: 15; GA: 645DW; UT: WOS:000281432100017.
- Kroll, J. H., Donahue, N. M., Jimenez, J. L., Kessler, S. H., Canagaratna, M. R., Wilson, K. R., Altieri, K. E., Mazzoleni, L. R., Wozniak, A. S., Bluhm, H., Mysak, E. R., Smith, J. D., Kolb, C. E., ja Worsnop, D. R. (2011). Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nature Chemistry*, 3(2):133–139. PT: J; NR: 48; TC: 301; J9: NAT CHEM; PG: 7; GA: 710IT; UT: WOS:000286505700010.
- Kroll, J. H. ja Seinfeld, J. H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16):3593–3624. PT: J; NR: 253; TC: 625; J9: ATMOS ENVIRON; PG: 32; GA: 314OJ; UT: WOS:000256818400001.
- Kurten, T., Tiusanen, K., Roldin, P., Rissanen, M., Luy, J.-N., Boy, M., Ehn, M., ja Donahue, N. M. (2016). Alpha-pinene autoxidation pro-

- ducts may not have extremely low saturation vapor pressures despite high o:c ratios. *Journal of Physical Chemistry a*, 120(16):2569–2582. PT: J; NR: 57; TC: 28; J9: J PHYS CHEM A; PG: 14; GA: DL3GF; UT: WOS:000375521500009.
- McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., ja Trainer, M. (2018). Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science*, 359(6377):760–764. PT: J; NR: 62; TC: 1; J9: SCIENCE; PG: 5; GA: FW2ET; UT: WOS:000425116200037.
- Mereau, R., Rayez, M., Rayez, J., Caralp, F., ja Lesclaux, R. (2001). Theoretical study on the atmospheric fate of carbonyl radicals: kinetics of decomposition reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(21):4712–4717. PT: J; NR: 32; TC: 38; J9: PHYS CHEM CHEM PHYS; PG: 6; GA: 484XZ; UT: WOS:000171716000014.
- Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J., ja Carslaw, K. S. (2009). Impact of nucleation on global ccn. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(21):8601–8616. PT: J; NR: 66; TC: 299; J9: ATMOS CHEM PHYS; PG: 16; GA: 518TD; UT: WOS:000271715500031.
- Nguyen, T. B., Bateman, A. P., Bones, D. L., Nizkorodov, S. A., Laskin, J., ja Laskin, A. (2010). High-resolution mass spectrometry analysis of secondary organic aerosol generated by ozonolysis of isoprene. *Atmospheric Environment*, 44(8):1032–1042. PT: J; NR: 85; TC: 84; J9: ATMOS ENVIRON; PG: 11; GA: 568HF; UT: WOS:000275512500004.
- Orlando, J. J. ja Tyndall, G. S. (2012). Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chemical Society Reviews*, 41(19):6294–6317. PT: J; NR: 224; TC: 88; J9: CHEM SOC REV; PG: 24; GA: 002TP; UT: WOS:000308559100005.
- Rissanen, M. P., Kurten, T., Sipilä, M., Thornton, J. A., Kangasluoma, J., Sarnela, N., Junninen, H., Jorgensen, S., Schallhart, S., Kajos, M. K., Taipale, R., Springer, M., Mentel, T. F., Ruuskanen, T., Petäjä, T., Wors-

- nop, D. R., Kjærgaard, H. G., ja Ehn, M. (2014). The formation of highly oxidized multifunctional products in the ozonolysis of cyclohexene. *Journal of the American Chemical Society*, 136(44):15596–15606. PT: J; NR: 93; TC: 72; J9: J AM CHEM SOC; PG: 11; GA: AS8RT; UT: WOS:000344516600029.
- Seinfeld, J. H. ja Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2nd edition.
- Tröstl, J., Chuang, W. K., Gordon, H., Heinritzi, M., Yan, C., Molteni, U., Ahlm, L., Frege, C., Bianchi, F., Wagner, R., Simon, M., Lehtipalo, K., Williamson, C., Craven, J. S., Duplissy, J., Adamov, A., Almeida, J., Bernhammer, A.-K., Breitenlechner, M., Brilke, S., Dias, A., Ehrhart, S., Flanagan, R. C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Gysel, M., Hansel, A., Hoyle, C. R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kim, J., Krapf, M., Kuerten, A., Laaksonen, A., Lawler, M., Leiminger, M., Mathot, S., Möhler, O., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Piel, F. M., Miettinen, P., Rissanen, M. P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Sengupta, K., Sipilä, M., Smith, J. N., Steiner, G., Tome, A., Virtanen, A., Wagner, A. C., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P. M., Ye, P., Carslaw, K. S., Curtius, J., Dommen, J., Kirkby, J., Kulmala, M., Riipinen, I., Worsnop, D. R., Donahue, N. M., ja Baltensperger, U. (2016). The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature*, 533(7604):527–+. PT: J; NR: 74; TC: 70; J9: NATURE; PG: 20; GA: DM6EJ; UT: WOS:000376443100039.
- Yan, C., Nie, W., Äijälä, M., Rissanen, M. P., Canagaratna, M. R., Massoli, P., Junninen, H., Jokinen, T., Sarnela, N., Hame, S. A. K., Schobesberger, S., Canonaco, F., Yao, L., Prevot, A. S. H., Petäjä, T., Kulmala, M., Sipilä, M., Worsnop, D. R., ja Ehn, M. (2016). Source characterization of highly oxidized multifunctional compounds in a boreal forest environment using positive matrix factorization. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(19):12715–12731. PT: J; NR: 43; TC: 6; J9: ATMOS CHEM PHYS; PG: 17; GA: DY8TG; UT: WOS:000385403300004.
- Zhang, X., McVay, R. C., Huang, D. D., Dalleska, N. F., Aumont, B., Flagan, R. C., ja Seinfeld, J. H. (2015). Formation and evolution of molecular products in alpha-pinene secondary organic aerosol. *Proceedings of the Natio-*

nal Academy of Sciences of the United States of America, 112(46):14168–14173. PT: J; NR: 34; TC: 50; J9: P NATL ACAD SCI USA; PG: 6; GA: CW7IA; UT: WOS:000365170400039.